









HELIUMISOTOPEN-GEHALTE IM GRUNDWASSER  
MESSUNG UND INTERPRETATION

Dissertation  
der Fakultät für Physik  
der Ludwig-Maximilians-Universität  
München

Vorgelegt von  
Stephan Weise  
aus  
Pfaffenhofen/Ilm

München, den 15.9.1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Moser
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Schrötter

Tag der mündlichen Prüfung: 4. 12. 1986

Einleitung

Für meine Eltern

Ich bin der Tochter eines kleinen Mannes, der in der  
Welt ein unbekannter Name ist. Ich bin die Tochter  
eines Mannes, der in der Welt ein unbekannter Name ist.  
Ich bin die Tochter eines Mannes, der in der Welt ein  
unbekannter Name ist. Ich bin die Tochter eines Mannes,  
der in der Welt ein unbekannter Name ist. Ich bin die  
Tochter eines Mannes, der in der Welt ein unbekannter  
Name ist. Ich bin die Tochter eines Mannes, der in der  
Welt ein unbekannter Name ist. Ich bin die Tochter eines  
Mannes, der in der Welt ein unbekannter Name ist.

Die Geschichte der Familie

In der ersten Generation der Familie war die  
Geschichte der Familie. In der ersten Generation der  
Familie war die Geschichte der Familie. In der ersten  
Generation der Familie war die Geschichte der Familie.  
In der ersten Generation der Familie war die Geschichte  
der Familie. In der ersten Generation der Familie war  
die Geschichte der Familie. In der ersten Generation der  
Familie war die Geschichte der Familie.

In der zweiten Generation der Familie war die  
Geschichte der Familie. In der zweiten Generation der  
Familie war die Geschichte der Familie. In der zweiten  
Generation der Familie war die Geschichte der Familie.  
In der zweiten Generation der Familie war die Geschichte  
der Familie. In der zweiten Generation der Familie war  
die Geschichte der Familie. In der zweiten Generation der  
Familie war die Geschichte der Familie.

In der dritten Generation der Familie war die  
Geschichte der Familie. In der dritten Generation der  
Familie war die Geschichte der Familie. In der dritten  
Generation der Familie war die Geschichte der Familie.  
In der dritten Generation der Familie war die Geschichte  
der Familie. In der dritten Generation der Familie war  
die Geschichte der Familie. In der dritten Generation der  
Familie war die Geschichte der Familie.



## Zusammenfassung

Während bei  $^3\text{He}$  bisher meßtechnische Probleme einer Anwendung als hydrologischer Tracer entgegenstanden, bereiteten die  $^4\text{He}$  Gehalte von Grundwasserproben Schwierigkeiten bei der Interpretation. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst meßtechnische Probleme gelöst, die mit der Bestimmung von Heliumisotopengehalten in Grundwasserproben verbunden sind. Anschließend konnten die Möglichkeiten und Grenzen der Datierungsaussagen von  $^3\text{He}$ -Meßwerten bestimmt werden. Zur altersmäßigen Interpretation von  $^4\text{He}$ -Gehalten wurden erweiterte Modellvorstellungen eingesetzt.

Die experimentellen Schwerpunkte bestanden:

- im Instandsetzen eines auf Heliumisotopen-Messungen spezialisierten Massenspektrometers und im Überprüfen seiner Eigenschaften. Dabei wurde einerseits die Elektronik durch Änderungen stabilisiert, andererseits konnte gezeigt werden, daß das Massenspektrometer Messungen von  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältniswerten unter  $5 \cdot 10^{-9}$  ermöglicht
- in der Erweiterung der Meßmöglichkeiten auf  $^{20}\text{Ne}$ -Gehaltsbestimmungen. In diesem Zusammenhang mußten hinsichtlich der Justierung Kompromisse eingegangen werden, die wiederum Änderungen in Elektronik und Auswerteverfahren nach sich zogen
- in der Anpassung der unterschiedlichen  $^4\text{He}$ -Gehalte, die mengenmäßig um sechs Größenordnungen variieren können, an die Erfordernisse des Massenspektrometers. Um die  $^{20}\text{Ne}$ -Gehalte quantitativ erfassen zu können, muß diese Anpassung nach der Trennung von Helium- und Neonanteilen erfolgen. Verwendet wird ein Volumenteilungsverfahren, wobei aus den

Anfangs- und Enddruckwerten eines hochpräzisen Druckmeßsystems die Umrechnung des Meßwertes in die Probengehalte erfolgt.

Da die  $^3\text{He}$ -Gehalte im Grundwasser durch den  $\beta$ -Zerfall der  $^3\text{H}$ -Kerne verändert werden, muß für Datierungsmethoden, die auf dem  $^3\text{H}$ -Gehalt des Grundwassers beruhen, im allgemeinen auch die  $^3\text{H}$ -Inputfunktion berücksichtigt werden. Mit hydrologischen Piston-Flow- und Exponentialmodellen wurde am Beispiel eines Saarländischen Grundwasserleiters untersucht, wie sich die Variationsmöglichkeiten der eingehenden Parameter auf die  $^3\text{He}$ - und  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Outputfunktionen und damit auf die Modellalter auswirken. Dabei zeigte sich, daß

- für die  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethode die Modellalter bei Anwendung des Piston-Flow-Modells parameterunabhängig sind. Im Falle eines anderen hydrologischen Modells jedoch nehmen die gleichen Parameter wie bei der  $^3\text{H}$ - und der  $^3\text{He}$ -Datierungsmethode Einfluß auf die Outputfunktion
- die  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Outputfunktion im Gegensatz zu den  $^3\text{He}$ - und  $^3\text{H}$ -Outputfunktionen zu eindeutigen Altersaussagen führt
- sowohl mit der  $^3\text{He}$ - als auch mit der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethode modell- und parameterunabhängige Altersaussagen möglich sind. Diese Möglichkeit besteht bei einer maximalen Unsicherheit von  $\pm 5$  a für die  $^3\text{He}$ -Methode in einem Modellalterbereich bis zu 10 a (bei Vernachlässigung der Zweideutigkeit), für die  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode sogar im Bereich bis zu 15 a
- die junge Komponente von Grundwassermischsystemen, die noch eine  $^3\text{H}$ -freie, ältere Komponente aufweisen, mit Hilfe kombinierter  $^3\text{H}$ - und  $^3\text{He}$ -Messungen alters- und mengen-

mäßig zu bestimmen ist. In Verbindung mit  $^{39}\text{Ar}$ - und  $^{14}\text{C}$ -Messungen kann auch das Modellalter der älteren Komponente ermittelt werden.

Abgesehen von dem aus dem Bombentritium resultierenden  $^3\text{He}$ -Anteil setzen sich sowohl die  $^3\text{He}$ - wie auch die  $^4\text{He}$ -Gehalte der Grundwasserproben aus Löslichkeits-, excess air- und aus in der Lithosphäre produzierten Anteilen zusammen. Letztere brauchen nicht nur der lokalen Umgebung des Grundwassers zu entstammen, sondern können auch aus tieferen Schichten der Erdkruste hinzudiffundiert sein. Überschlagsmäßig wurde ermittelt, daß

- mit globalen Werten für den Heliumflux aus der Erdkruste der  $^4\text{He}$ -Gehalt im Wasser des Stripa-Granits (Schweden) in gleicher Größenordnung aus lokaler Produktion und aus Zudiffusion stammt, während der im Wasser eines Buntsandstein-Grundwasserleiters (Saarland) auftretende Anteil des zudiffundierten Heliums über 90 % ausmacht. Damit wurde eine Erklärung dafür gefunden, warum die auf der Abschätzung der lokalen Produktion beruhenden  $^4\text{He}$ -Modellalter im allgemeinen um bis zu mehrere Größenordnungen von hydraulischen Vorstellungen und Modellalter-Angaben abweichen, die mit anderen Isotopenmethoden gewonnen wurden.

Als Anwendungsbeispiele für die Interpretation von Heliumisotopengehalten in Grundwasserproben wurden drei Untersuchungsgebiete ausgewählt, deren Grundwässer vernachlässigbare, mäßige und extrem hohe Anteile produzierten Heliums aufweisen. Die Untersuchungen ergaben, daß

- die  $^3\text{He}$ - und die  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethoden Altersangaben ermöglichen, deren Unsicherheit im Rahmen der Modellvorstellungen kleiner als ein Jahr ist

- die  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethode auf die jüngere Komponente eines Mischwassersystems in einem Grundwasserleiter auch dann anwendbar ist, wenn die ältere Komponente produziertes  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  enthält; der erforderliche Wert für das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des produzierten Heliums wird dabei mit einem extrapolativen Verfahren ermittelt. Dieses Verfahren basiert auf der Verwendung weiterer Grundwasserproben desselben Grundwasserleiters, die  $^3\text{H}$ -frei sind und folglich keine merklichen Anteile einer jüngeren Komponente enthalten
- im Falle eines extrem produktionsreichen Grundwasserleiters die auf  $^3\text{He}$ -Gehalten basierenden Datierungsmethoden nicht anwendbar sind, weil die in der Lithosphäre produzierten  $^3\text{He}$ -Anteile die datierungsrelevanten Anteile übersteigen
- aus dem  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des in der Lithosphäre produzierten Heliums ein oberer Grenzwert für den ebenfalls aus der Produktion in der Lithosphäre resultierenden  $^3\text{H}$ -Gehalt im Grundwasser ableitbar ist. Höhere  $^3\text{H}$ -Gehalte können dann als Folge von Zumischungen jüngeren Wassers erkannt werden
- unter Berücksichtigung globaler Werte für den Heliumflux  $^4\text{He}$ -Akkumulationsalter errechnet werden, die zu vorliegenden Modellaltern aus  $^{39}\text{Ar}$ -,  $^{14}\text{C}$ - und  $^{36}\text{Cl}$ -Messungen widerspruchsfrei sind
- die  $^4\text{He}$ -Gehalte zusammen mit  $^{39}\text{Ar}$ -,  $^{14}\text{C}$ - und  $^{36}\text{Cl}$ -Modellaltern Rückschlüsse auf unterhalb des erschlossenen Grundwasserleiters gelegene, weitere Grundwasser-FlieBSsysteme erlauben.

## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                                                                           | auf Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Inhaltsverzeichnis                                                                                                                                                        | I - IV    |
| Ziele der Arbeit                                                                                                                                                          | 1         |
| 1. Einführung                                                                                                                                                             | 2         |
| 1.1 Isotope als hydrologische Tracer                                                                                                                                      | 2         |
| 1.2 Prinzipien der Altersbestimmung mit Isotopen                                                                                                                          | 2         |
| 1.2.1 Zur Inputfunktion                                                                                                                                                   | 3         |
| 1.2.2 Hydrologische Modelle                                                                                                                                               | 4         |
| 1.2.2.1 Das Piston-Flow-Modell (PFM)                                                                                                                                      | 4         |
| 1.2.2.2 Das Exponentialmodell (EM)                                                                                                                                        | 5         |
| 1.2.2.3 Das Zweibox-Modell (Parallelschaltung<br>zweier Fließmodelle)                                                                                                     | 5         |
| 1.2.3 Zur Modelldarstellung der Outputfunktion                                                                                                                            | 5         |
| 1.2.4 Zur Altersbestimmung mit radioaktiven Isotopen                                                                                                                      | 8         |
| 1.2.5 Zur Altersbestimmung mit stabilen Isotopen                                                                                                                          | 8         |
| 1.2.6 Begrenzende Faktoren für eine<br>Altersbestimmung mit Isotopen                                                                                                      | 10        |
| 2. Eigenschaften bisher verwendeter Umweltisotope<br>in Hinsicht auf ihre Datierungsbereiche und die<br>mit der Datierung verbundenen, grundsätzlichen<br>Schwierigkeiten | 11        |
| 2.1 Deuterium und Sauerstoff-18 ( $^2\text{H}$ , $^{18}\text{O}$ )                                                                                                        | 11        |
| 2.2 Tritium ( $^3\text{H}$ )                                                                                                                                              | 13        |
| 2.2.1 Der Ursprung des in der Hydrosphäre<br>anzutreffenden $^3\text{H}$                                                                                                  | 13        |
| 2.2.1.1 Der natürliche $^3\text{H}$ -Untergrund<br>durch die kosmische Strahlung                                                                                          | 13        |
| 2.2.1.2 Der Beitrag durch Bombentritium                                                                                                                                   | 14        |
| 2.2.1.3 $^3\text{H}$ aus kerntechnischen Anlagen                                                                                                                          | 15        |
| 2.2.2 Zur Datierung mit $^3\text{H}$                                                                                                                                      | 15        |
| 2.3 Kohlenstoff-14 ( $^{14}\text{C}$ )                                                                                                                                    | 20        |

|                                                                                     |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 2.4 Edelgase                                                                        | 22     |
| 2.4.1 Krypton-85 ( $^{85}\text{Kr}$ )                                               | 23     |
| 2.4.1.1 Zur Datierung mit $^{85}\text{Kr}$                                          | 24     |
| 2.4.1.2 Die $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Methode                                    | 25     |
| 2.4.2 Argon-39 ( $^{39}\text{Ar}$ )                                                 | 28     |
| 2.4.3 Helium-4 ( $^4\text{He}$ )                                                    | 30     |
| 2.4.3.1 Zum $^4\text{He}$ -Gehalt in der unteren Atmosphäre                         | 30     |
| 2.4.3.2 Die Helium-Uran/Thorium-Methode                                             | 30     |
| 2.4.3.3 Zur Messung von $^4\text{He}$ -Gehalten<br>in Grundwasserproben             | 31     |
| 2.4.4 Helium-3 ( $^3\text{He}$ )                                                    | 32     |
| 2.4.4.1 $^3\text{He}$ in der Hydrosphäre                                            | 32     |
| 2.4.4.2 Zur Datierung mit $^3\text{He}$                                             | 33     |
| 2.4.4.3 Die $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode                                       | 35     |
| 2.4.4.4 Allgemeines zur Messung von $^3\text{He}$ -Gehalten<br>in Grundwasserproben | 39     |
| <br>3. Das Meßsystem                                                                | <br>40 |
| 3.1 Die Meßaufgabe                                                                  | 40     |
| 3.2 Das Massenspektrometer                                                          | 40     |
| 3.2.1 Zur Funktionsweise                                                            | 42     |
| 3.2.2 Das Vakuumsystem                                                              | 43     |
| 3.2.3 Die Elektronik                                                                | 43     |
| 3.2.4 Meßtechnische Eigenschaften                                                   | 46     |
| 3.2.4.1 Die Empfindlichkeit                                                         | 47     |
| 3.2.4.2 Der Untergrund                                                              | 47     |
| 3.2.4.3 Das Auflösungsvermögen                                                      | 48     |
| 3.2.4.4 Die Nachweisgrenze                                                          | 49     |
| 3.2.4.5 Die Linearität                                                              | 49     |
| 3.2.5 Zum Meßablauf                                                                 | 50     |
| 3.2.5.1 Die Messung der Heliumisotope                                               | 51     |
| 3.2.5.2 Die Messung von $^{20}\text{Ne}$                                            | 53     |
| 3.2.5.3 Zur Reproduzierbarkeit                                                      | 55     |

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3 Präparation der Meßgase                                                                                                                                  | 55 |
| 3.3.1 Zur Handhabung der Wasserproben                                                                                                                        | 56 |
| 3.3.1.1 Entnahme und Lagerung                                                                                                                                | 56 |
| 3.3.1.2 Die Entgasung                                                                                                                                        | 57 |
| 3.3.2 Zur Handhabung der Gasproben und<br>Luftstandards                                                                                                      | 58 |
| 3.3.2.1 Einlaß in die Meßapparatur                                                                                                                           | 58 |
| 3.3.2.2 Der Fehler des eingelassenen Gasvolumens                                                                                                             | 60 |
| 3.3.3 Zur Reindarstellung von Helium und Neon                                                                                                                | 60 |
| 3.3.3.1 Funktionsweise                                                                                                                                       | 60 |
| 3.3.3.2 Die Kapazität der Kryofalle                                                                                                                          | 61 |
| 3.3.4 Mengenanpassung der Meßgase an die<br>Erfordernisse des Massenspektrometers                                                                            | 62 |
| 4. Methodisches zur Datierung von Grundwasser<br>mittels Heliumisotopenmessungen                                                                             | 64 |
| 4.1 Zum Einfluß von excess air                                                                                                                               | 65 |
| 4.2 Zur Produktion von Helium in der Lithosphäre                                                                                                             | 68 |
| 4.2.1 Die Produktion von $^4\text{He}$                                                                                                                       | 68 |
| 4.2.2 Das Isotopenverhältnis des in der<br>Lithosphäre produzierten Heliums                                                                                  | 69 |
| 4.3 Zum Einfluß der Diffusion                                                                                                                                | 73 |
| 4.3.1 Zur Diffusion von Helium innerhalb<br>des Wasserkörpers                                                                                                | 74 |
| 4.3.2 Zur Diffusion von Helium zwischen<br>Wasserkörper und angrenzenden Gasräumen                                                                           | 75 |
| 4.3.3 Zur Diffusion zwischen Lithosphäre und<br>Hydrosphäre                                                                                                  | 77 |
| 4.3.4 Zur Abhängigkeit des Heliumisotopenverhält-<br>nisses im Grundwasser von hinzudiffundierten<br>Anteilen des in der Lithosphäre produzierten<br>Heliums | 79 |

|                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4 Zur Bestimmung der datierungsrelevanten Heliumanteile einer Grundwasserprobe                                                                                                                                    | 81  |
| 4.4.1 Bestimmung des $^3\text{He}$ -Anteils im Grundwasser, der durch Bombentritium eingebracht wurde                                                                                                               | 81  |
| 4.4.1.1 Das Fließsystem sei mit einem Einboxmodell beschreibbar                                                                                                                                                     | 81  |
| 4.4.1.2 Das Fließsystem sei durch ein Zweiboxmodell mit parallel angeordneten Boxen beschreibbar                                                                                                                    | 84  |
| 4.4.2 Zur Bestimmung der $^4\text{He}$ -Anteile, die durch Produktion in der Lithosphäre und anschließende Diffusion ins Grundwasser eingebracht werden                                                             | 85  |
| 5. Anwendungsbeispiele                                                                                                                                                                                              | 86  |
| 5.1 Das Untersuchungsgebiet oberes Loisachtal                                                                                                                                                                       | 87  |
| 5.1.1 Zur Hydrogeologie                                                                                                                                                                                             | 87  |
| 5.1.2 Die isotonenhydrologischen Voraussetzungen                                                                                                                                                                    | 90  |
| 5.1.3 Auswertung der Meßergebnisse                                                                                                                                                                                  | 91  |
| 5.1.4 Vergleich und Interpretation der Modellalter verschiedener Datierungsmethoden                                                                                                                                 | 94  |
| 5.1.4.1 Die Loisach                                                                                                                                                                                                 | 94  |
| 5.1.4.2 Oberes Stockwerk                                                                                                                                                                                            | 94  |
| 5.1.4.3 Unteres Stockwerk                                                                                                                                                                                           | 96  |
| 5.2 Das Untersuchungsgebiet Bliestal (Saarland)                                                                                                                                                                     | 98  |
| 5.2.1 Geologischer Aufbau, hydrogeologische und hydrologische Situation                                                                                                                                             | 98  |
| 5.2.2 Zur Auswahl der beprobten Brunnen                                                                                                                                                                             | 101 |
| 5.2.3 Die altersmäßige Aufgliederung der Grundwasserproben aufgrund von $^2\text{H}$ -, $^3\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ -, $^{14}\text{C}$ -, $^{18}\text{O}$ -, $^{39}\text{Ar}$ - und $^{85}\text{Kr}$ -Messungen | 101 |
| 5.2.4 Auswertung der Helium- und Neonmeßwerte                                                                                                                                                                       | 104 |
| 5.2.5 Vergleich der $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Modellalter mit den Ergebnissen der $^3\text{H}$ - und $^{85}\text{Kr}$ -Isotopendatierung                                                                            | 106 |
| 5.2.6 Vergleich der aus den in der Lithosphäre produzierten $^4\text{He}$ -Gehalten berechneten Modellalter mit den $^{14}\text{C}$ - und $^{39}\text{Ar}$ -Modellaltern                                            | 109 |

|                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3 Der Stripa-Granit (Schweden)                                                                                                                   | 112 |
| 5.3.1 Auswertung der Helium- und Neonmeßwerte                                                                                                      | 114 |
| 5.3.2 Diskussion der Heliumisotopengehalte im Vergleich zu den $^3\text{H}$ -Gehalten und den $^{14}\text{C}$ - und $^{36}\text{Cl}$ -Modellaltern | 116 |
| 5.4 Zusammenfassung der wesentlichen Aussagemöglichkeiten von Heliumisotopenmessungen an Grundwasserproben                                         | 119 |
| 5.4.1 Interpretation von $^4\text{He}$ -Gehalten                                                                                                   | 119 |
| 5.4.2 Interpretation von $^3\text{He}$ -Gehalten                                                                                                   | 120 |
| 5.4.2.1 $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethode                                                                                                | 120 |
| 5.4.2.2 Interpretation der lithosphärisch produzierten $^3\text{He}$ -Anteile                                                                      | 121 |
| 6. Offene Fragen                                                                                                                                   | 122 |
| 6.1 Apparative Weiterentwicklung                                                                                                                   | 122 |
| 6.2 Messung und Interpretation von $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnissen                                                                        | 122 |
| 6.3 Interpretation von $^4\text{He}$ -Gehalten                                                                                                     | 123 |
| Anhang I: Charakteristische Eigenschaften und Meß-<br>Standards ausgewählter Umweltisotope                                                         | 124 |
| Anhang II: Zur Delta-Notation von Isotopengehaltswerten                                                                                            | 126 |
| Anhang III: Zusammenstellung und Quellennachweise der<br>Daten für die verwendeten $^3\text{H}$ -Input-<br>funktionen                              | 128 |
| III.1 Wiener Input                                                                                                                                 | 128 |
| III.2 Saarland-Input                                                                                                                               | 128 |

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Anhang IV: Für die altersmäßige Interpretation von Grundwässern verwendete Isotopen-Meßwerte | 130 |
| IV.1 Ergebnisse für die Grundwässer des oberen Loisachtales                                  | 130 |
| IV.2 Ergebnisse für die Bliestal-Grundwässer                                                 | 131 |
| IV.3 Ergebnisse für Grundwässer und Gestein des Stripa-Granits (Schweden)                    | 132 |
| Symbole und Abkürzungen                                                                      | 134 |
| Danksagung                                                                                   | 137 |
| Literaturverzeichnis                                                                         | 138 |
| Lebenslauf                                                                                   | 152 |

## Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit der Erfolg von Heliumisotopenmethoden in Limnologie und Ozeanographie auf hydrologische Problemstellungen übertragbar ist. Dazu muß ein speziell auf den Nachweis der Heliumisotope  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  ausgelegtes, massenspektrometrisches Meßsystem von technischen Mängeln befreit und den besonderen Erfordernissen bei der Analyse von Grundwasserproben angepaßt werden. Für die Abschätzung störender Proben-Kontaminationen durch Luftanteile war die Möglichkeit für Neonisotopen-Messungen zu schaffen.

Zur Interpretation der Heliumisotopengehalte von Grundwasserproben müssen die Heliumquellen diskutiert werden, die der Hydrosphäre aus Diffusion und unterirdischer Produktion entstehen. Mit Hilfe geochemischer, hydrogeologischer und isoto-penhydrologischer Rahmeninformationen dementsprechend untersuchter Grundwasserleiter sind die Auswirkungen einzelner Heliumquellen quantitativ abzuschätzen und mit den Heliumisotopen-Meßwerten zu vergleichen. Auftretende Abweichungen sind insbesondere auf ihren Einfluß auf eine mittels  $^3\text{He}$ - und  $^3\text{H}$ -Gehalten durchzuführende Datierungsmethode ( $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode) hin zu analysieren. Zusätzlich zu den Fehlern, mit denen diese Datierungsmethode aufgrund von Produktion und Diffusion behaftet ist, sind die Auswirkungen von Unsicherheiten bei der Bestimmung der Inputfunktion und der Wahl des hydrologischen Modells zu diskutieren. Abschließend sind die gewonnenen Ergebnisse im Rahmen von Datierungsmethoden, die auf der Verwendung anderer Isotope beruhen, zu beurteilen.

## 1. Einführung

### 1.1 Isotope als hydrologische Tracer

Zeitliche und mengenmäßige Bilanzierungen von Grundwasservorkommen sind für die Trinkwassergewinnung ebenso wie für die Abschätzung von Schadstofftransporten von grundlegender Bedeutung. Eine Basisinformation zur zeitlichen Differenzierung des Grundwassers ist die zwischen dem Versickern von Niederschlag im Boden und seiner Förderung als Brunnenwasser verstrichene Zeitspanne, die auch als Alter dieses Wassers bezeichnet werden kann. Eine Bestimmung dieses Alters ist durch von der Umwelt vorgegebene oder gezielt beigemengte Markierungsstoffe, sogenannte Tracer, möglich. Als derartige Tracer finden stabile und radioaktive Isotope über einen weiten Datierungsbereich hin Verwendung. Die in der Umwelt auftretenden, hydrologisch nutzbaren Isotope (Umweltisotope) sind nur teilweise natürlichen Ursprungs, der andere Teil entstammt der zivilen und militärischen Nutzung der Kerntechnik. In Anhang I wird ein Überblick über in der Hydrologie gebräuchliche Umweltisotope mit einigen charakteristischen Eigenschaften gegeben.

### 1.2 Prinzipien der Altersbestimmung mit Isotopen

Der Eintrag des Tracerisotops in das Grundwasserfließsystem bildet in seiner örtlichen und zeitlichen Variabilität die Inputfunktion, die von der Fließzeit und anderen hydraulischen und physikalisch-chemischen Parametern des Fließsystems zur im Brunnenwasser beobachtbaren Outputfunktion dieses Isotops transformiert wird. Hydrologische Modelle, die die Transformationseigenschaften des Fließsystems näherungsweise beschreiben, korrelieren die Input- und Outputfunktion mit dem Modellalter des Grundwassers als Parameter.

### 1.2.1 Zur Inputfunktion

Die wesentlichen Möglichkeiten des Eintrags von Umweltisotopen in das Fließsystem sind:

- a) direkt als Niederschlag im Falle von Isotopen, die Bestandteile von Wassermolekülen sind,
- b) in gelöster Form mit dem Niederschlag und
- c) durch den Produktionsprozeß oder Diffusion bei Isotopen, die im Gestein oder im Grundwasser selbst produziert werden.

Die unter a) aufgeführte Isotopenspezies unterliegt Fraktionierungen bei den Phasenübergängen im Wasserkreislauf. Diese Fraktionierungsprozesse können den Isotopenverhältnissen im Niederschlag klimatische und geographische Informationen wie Bildungstemperatur und Höhenlage aufprägen. Derartige Markierungen sind als Kontinental-, Höhen-, Breiten- und Jahreszeiteffekte nachweisbar (z.B. MOSER & RAUERT, 1980). Für die hydrologische Verwendung insbesondere des Jahreszeiteffektes muß berücksichtigt werden, daß unter Umständen nicht jeder Niederschlag in die Inputfunktion eingehen muß: So können Evapotranspiration der Pflanzen und Verdunstung in den Sommermonaten die Infiltration des Niederschlags in das Fließsystem im Extremfall ganz unterbinden. Derartige Verhältnisse werden für die Inputfunktion modellhaft durch die Berücksichtigung der Niederschlagsereignisse nur der Wintermonate (Oktober bis einschließlich März) beschrieben (Winterinput). Erfolgt jedoch z.B. durch Klüfte oder Verkarstung eine schnelle Infiltration des Niederschlagswassers in größere Tiefen, beschreibt eher der Niederschlag aller Monate (Ganzjahresinput) die anzunehmende Inputfunktion.

Neben einer globalen Verteilungsfunktion bestimmen die Temperatur des Niederschlags und die Höhenlage des Infiltrationsgebietes (und damit Luft- bzw. Gaspartialdruck) die im Nie-

derschlagswasser gelöste Menge eines gasförmigen Umweltisotops (Spezies b)) und damit seine Inputfunktion.

Der Isotopeneintrag gemäß c) richtet sich nach der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Mutterisotope im Gestein bzw. im Grundwasser. Während die Inputfunktion der im Grundwasser produzierten Isotope vom Niederschlagsinput des Mutterisotops abhängt, ist sie im Falle der Produktion aus dem Gestein heraus weniger vom Niederschlag als vielmehr vom Fließsystem abhängig.

### 1.2.2 Hydrologische Modelle

Innerhalb des Fließsystems finden Durchmischungsvorgänge zwischen verschiedenen alten Wässern statt. Das Wasseralter einer Brunnenprobe ist daher mit einer modellmäßigen Verteilungsfunktion zu beschreiben. Die Zahl der im Modell enthaltenen Parameter wird sinnvollerweise den hydrologischen und geologischen Randbedingungen angepaßt. Im Rahmen dieser Arbeit finden nur einparametrische Modelle (mit dem Modellalter als Parameter) Anwendung, die jedoch Extremwertabschätzungen in Hinsicht auf die Grundwasseralter liefern. Für ausführlichere Behandlungen und Herleitungen der hydrologischen Modelle sei z.B. auf SIEGENTHALER (1971), SALVAMOSER (1982) und MALOSZEWSKI & ZUBER (1982) verwiesen.

#### 1.2.2.1 Das Piston-Flow-Modell (PFM)

Dieses einfache Fließmodell läßt Durchmischungsvorgänge unberücksichtigt. Das Fließsystem wird mit einem kompartmentartigen Strömen des Wassers zwischen Grundwasserbildungs- und Beprobungsstelle beschrieben. Das Grundwasseralter ergibt sich entsprechend der oben genannten Definition aus der während des Fließens von der Grundwasserbildung zur Beprobungsstelle vergangenen Zeitspanne.

### 1.2.2.2 Das Exponentialmodell (EM)

Das auch als "gut durchmischt" bezeichnete Modell geht von einer Mischung aller Altersanteile des Grundwassers vor der Beprobung aus. In der Probe nimmt der Mengenanteil der einzelnen Altersbereiche exponentiell mit dem Alter des Grundwasseranteils ab. Der mit dem exponentiellen Abfall gewichtete Grundwasseralter-Mittelwert wird allgemein als mittlere Verweilzeit (MVZ) des Grundwassers bezeichnet. Hier werden im folgenden die beiden modellabhängigen Altersbegriffe (PFM: Grundwasseralter, EM: mittlere Verweilzeit) der Einfachheit halber als "Grundwasseralter" mit der Angabe des zugehörigen hydrologischen Modells bezeichnet.

### 1.2.2.3 Das Zweibox-Modell (Parallelschaltung zweier Fließmodelle)

Die Outputfunktion eines Fließsystems ergibt sich aus der parallelen Anordnung zweier Untersysteme, die jedes für sich durch ein EM oder PFM beschrieben werden können. Das Zweibox-Modell benötigt neben den beiden Verweilzeiten der Untersysteme noch als dritten Parameter das Mengenverhältnis des Outputs der Untersysteme. Zur Determinierung müssen entsprechend der Anzahl der Parameter zumindest drei verschiedene Tracerisotope mit geeigneten Datierungsbereichen herangezogen werden. Diese Überlegungen gelten entsprechend für Mehrbox-Modelle.

### 1.2.3 Zur Modelldarstellung der Outputfunktion

Den gemessenen Isotopengehalten wird zur altersmäßigen Interpretation eine Modelldarstellung der Outputfunktion angepasst. Schon bei der Wahl eines einparametrischen hydrologischen Modells ergibt die Darstellung der Outputfunktion eine zweidi-

mensionale Fläche in einem dreidimensionalen Raum, der durch Isotopengehalte  $C_{\text{Isotop}}$ , durch Probennahmedatum  $t$  und durch Modellalter  $T_M$  aufgespannt wird. Je nach Beprobungsmethodik kann eine zweidimensionale Projektion auf folgende Schnittflächen-Darstellungen die Altersinterpretation erleichtern:

- bei einer Beprobungsserie mit :  $C_{\text{Isotop}}(t)$ -Diagramm  
 Probenahmen in geeigneten mit  $T_M$  als Parameter  
 zeitlichen Abständen (Beispiel: Abb. 1-01)
- bei Einzelentnahme (meist zur :  $C_{\text{Isotop}}(T_M)$ -Diagramm  
 Bestimmung der Gehalte mehrerer mit  $t$  als Parameter  
 Isotope) (Beispiel: Abb. 1-02)

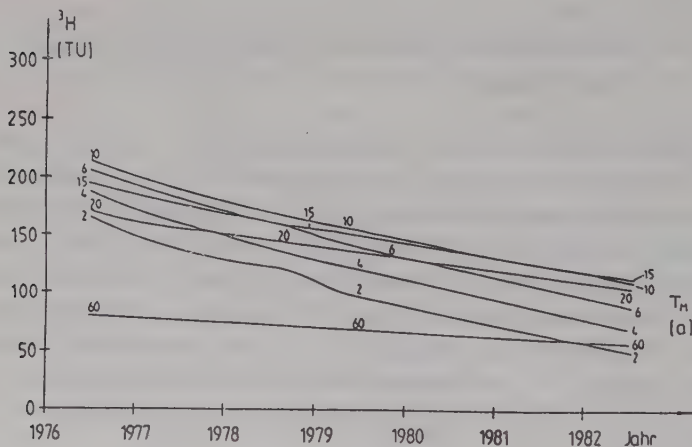


Abb. 1-01:  $^3\text{H}$ -Gehalte im Grundwasser für verschiedene Grundwasser-Modellalter  $T_M$  (EM) in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Probennahme. Die mit dem Niederschlagshöhen gewichteten  $^3\text{H}$ -Gehalte der Inputfunktion sind auf München bezogen. (Aus: SALVAMOSER, 1984).

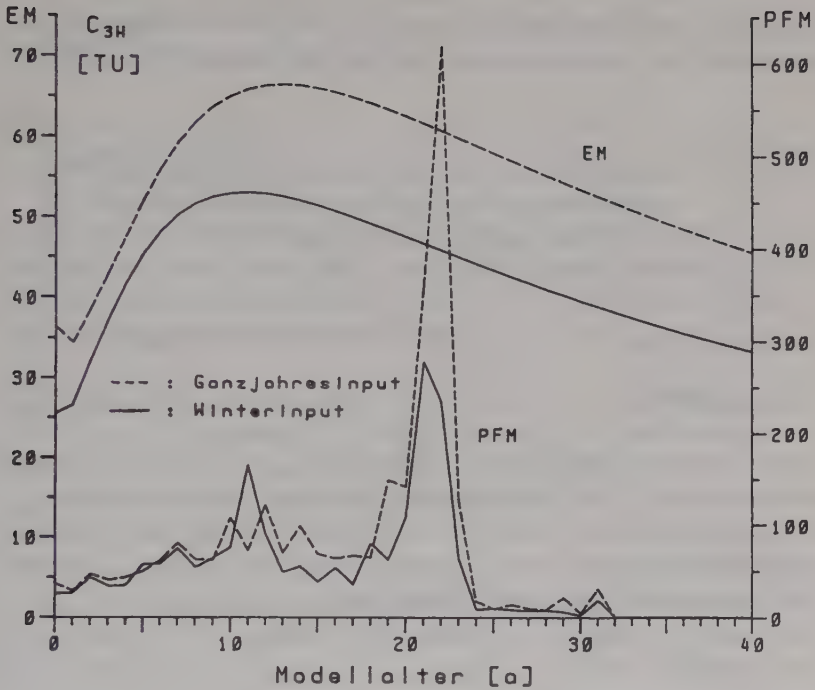


Abb. 1-02:  $^3\text{H}$ -Gehalte im Grundwasser bei einer Probennahme im Jahr 1985, berechnet mit dem hydrologischen Piston-Flow- (PFM; rechte Skala) bzw. Exponentialmodell (EM; linke Skala) unter Verwendung der  $^3\text{H}$ -Inputfunktion für das Saarland (Ganzjahres- und Winterinput; Quellennachweise für die Inputwerte gibt Anhang III).

#### 1.2.4 Zur Altersbestimmung mit radioaktiven Isotopen

Das Gesetz des radioaktiven Zerfalls stellt eine absolute Zeitskala für Datierungsaufgaben zur Verfügung:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda(t - t_0)} \quad (\text{Gl. 1.01})$$

mit:  $A_t$     Konzentration des radioaktiven Isotops zur Zeit  $t$   
       $A_0$     Anfangskonzentration dieses Isotops zur Zeit  $t_0$   
              Zerfallskonstante des Isotops  
       $t_0$     Anfangszeitpunkt

Der Datierungsbereich wird einerseits durch die gemäß

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{\tau} \quad (\text{Gl. 1.02})$$

in der Zerfallskonstanten  $\lambda$  enthaltenen, isotopenspezifischen Halbwertszeit  $\tau$  und andererseits durch die Nachweisgrenze festgelegt. Sind die Input- und Outputkonzentrationen des radioaktiven Tracerisotops bekannt, ermittelt sich bei Verwendung eines PFMS das Grundwasseralter aus :

$$T_M = \lambda^{-1} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) \quad (\text{Gl. 1.03})$$

mit:  $T_M$     Grundwassermodellalter,  
       $\lambda$     Zerfallskonstante des radioaktiven Isotops,  
       $C_0$     Inputkonzentration des Isotops zum Zeitpunkt  $t_0$ ,  
       $C_t$     Outputkonzentration des Isotops zum Zeitpunkt  $t$ .

#### 1.2.5 Zur Altersbestimmung mit stabilen Isotopen

Im allgemeinen macht die Verwendung stabiler Isotope für Datierungszwecke im zeitlichen Verlauf der Inputfunktion signifikante Konzentrationsänderungen erforderlich. Ein wichtiges Beispiel ist eine aufgrund des Jahreszeiteffekts periodische Inputfunktion. Durchmischungsprozesse führen zu einer

Verweilzeit-abhängigen Amplitudendämpfung und Phasenverschiebung der Outputfunktion. Im Rahmen eines EMS errechnet sich mit der Amplitude des Outputs  $A_o$  und der des Inputs  $A_i$  das Grundwasseralter (EM) aus:

$$T_M = \omega^{-1} \cdot \sqrt{\frac{A_i^2}{A_o^2} - 1} \quad (\text{Gl. 1.04})$$

mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi/T = 2\pi/la$  (SIEGENTHALER, 1971). Für die Bestimmung der Amplitudenwerte müssen umfangreiche Beprobungsserien durchgeführt werden. Der Datierungsbereich erstreckt sich auf etwa zwei Jahre.

Großräumige und langfristige Änderungen der klimatischen Verhältnisse schlagen sich in Form verschobener Jahresmittelergebnisse ebenfalls in der Inputkonzentration der in Abschn. 1.2.1 a) genannten Isotope nieder.

Datierungsmethodisch eher den radioaktiven Isotopen zuzurechnen sind deren stabile Tochterisotope. Das Grundwasseralter ergibt sich für sie unter Verwendung des Zerfallsgesetzes und eines PFMs aus der Akkumulationszeit für das Zerfallsprodukt:

$$T_M = \lambda^{-1} \cdot \ln \left( 1 + \frac{c_t}{C_t} \right) \quad (\text{Gl. 1.05})$$

mit:  $T_M$  Grundwassermodellalter,  
 $\lambda$  Zerfallskonstante des radioaktiven Mutterisotops,  
 $c_t$  durch den Zerfall des Mutterisotops im Zeitraum  $\Delta t = t - t_0$  akkumulierte Outputkonzentration des stabilen Tochterisotops,  
 $C_t$  Outputkonzentration des Mutterisotops zur Zeit  $t$ .

Der Begriff der Inputkonzentration kann hier auf den Gehalt von im Gestein des Grundwasserleiters anzutreffenden Mutterisotopen erweitert werden.

Ebenso wie im Falle radioaktiver Isotope sind schon Einzelmessungen stabiler Tochterisotope grundsätzlich für Altersbestimmungen aussagefähig.

#### 1.2.6 Begrenzende Faktoren für eine Altersbestimmung mit Isotopen

Die folgenden vier Punkte stellen ein grobes Raster begrenzender Faktoren dar :

- Unsicherheiten der Input- und Outputfunktionen,
- Divergenzen zwischen dem Fließsystem und dem hydrologischen Modell, das es beschreibt,
- Abweichungen des Tracerisotop-Verhaltens vom Idealverhalten des Wassers im Fließsystem z.B. durch Produktion, Diffusion oder Austauschreaktionen des Isotops,
- Nachweisgrenze des Isotopenmeßverfahrens.

## 2. Eigenschaften bisher verwendeter Umweltisotope in Hinsicht auf ihre Datierungsbereiche und die mit der Datierung verbundenen, grundsätzlichen Schwierigkeiten

Sämtliche im folgenden aufgeführten Isotope erlauben für sich allein gemessen meist nur qualitative Aussagen zur Altersstruktur der Probe. Quantitative Bestimmungen erfordern die Gewißheit, daß die Altersstruktur durch ein Einparameter-Modell erschöpfend beschreibbar ist und zudem durch den Datierungsbereich des verwendeten Isotops hinreichend überdeckt wird.

### 2.1 Deuterium und Sauerstoff-18 ( $^2\text{H}$ , $^{18}\text{O}$ )

Beide stabilen Isotope stellen dadurch, daß sie chemische Bestandteile von Wassermolekülen sind, weitgehend ideale Tracer dar. Die in ihren Konzentrationen enthaltenen Informationen über den Wasserkreislauf werden innerhalb der Hydrosphäre im allgemeinen durch keine Quellen oder Senken gestört. Die Lage von Probenwerten im  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm (zur  $\delta$ -Notation siehe Anhang II) gibt Aufschluß über die klimatischen Verhältnisse während der Grundwasserneubildung (z.B. DANSGAARD, 1964). Insbesondere lassen sich daher pleistozäne (sog. "Paläowässer") von holozänen Grundwässern unterscheiden (VOGEL & EHHALT, 1963; Abb. 2-01). Weiterhin ist die in Abschn. 1.2.5 (Zur Altersbestimmung mit stabilen Isotopen) erwähnte Altersbestimmung aus der Dämpfung jahreszeitlicher Schwankungen der Inputkonzentrationen möglich. Die Messungen von  $^2\text{H}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Konzentrationen erfolgen massenspektrometrisch, wofür Probenmengen von ca. 5 ml notwendig sind. Eine weiterführende Beschreibung der Interpretationsmöglichkeiten und Meßtechniken geben beispielsweise MOSER & RAUERT (1980).

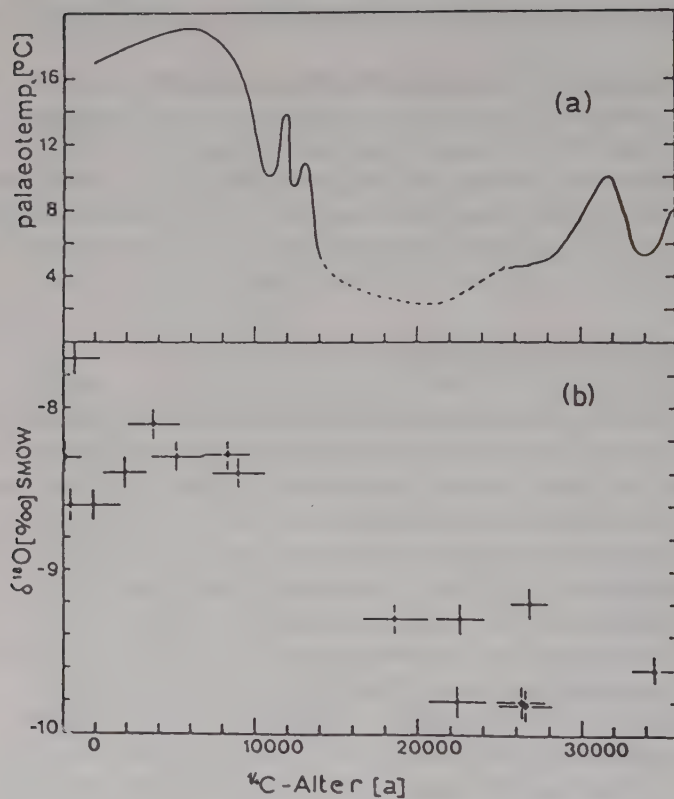


Abb. 2-01: Vergleich der Paläotemperaturkurve (a) der mittleren Juli-Temperaturen in den Niederlanden mit den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten eines englischen Buntsandstein-Grundwasserleiters (b). Als Datierungsmaßstab dienen die korrigierten  $^{14}\text{C}$ -Alter. (Aus: BATH et al., 1979)

## 2.2 Tritium ( $^3\text{H}$ )

Wegen seiner großen Bedeutung für die hydrologische Interpretation auch von  $^3\text{H}$ -Gehalten sind dieses Isotop und seine hydrologischen Anwendungen in ausführlicherer Form behandelt.

### 2.2.1 Der Ursprung des in der Hydrosphäre anzutreffenden $^3\text{H}$

Die  $^3\text{H}$ -Gehalte der Hydrosphäre entstammen drei Quellen, die im folgenden aufgegliedert sind. In jedem Fall wird das durch Kernprozesse gebildete  $^3\text{H}$  praktisch quantitativ zu  $^3\text{H}^1\text{HO}$  oxidiert.

#### 2.2.1.1 Der natürliche $^3\text{H}$ -Untergrund durch die kosmische Strahlung

Die bedeutendsten Lieferanten für  $^3\text{H}$  im Niederschlag vor den Kernwaffentestserien sind die sekundären Neutronen der kosmischen Strahlung. Diese sorgen über Spallation an Stickstoff- und Sauerstoff-Targetkernen (FIREMAN, 1953) für einen permanenten Tritiumflux von etwa  $0.4 \cdot ^3\text{H cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (v. BUTTLAR, 1963) in die Troposphäre. Damit und mit dem Zerfallsgesetz (Gl. 1.01) kann unter der Voraussetzung stationärer Bedingungen die in der Atmo- und Hydrosphäre enthaltene  $^3\text{H}$ -Menge des natürlichen Untergrundes abgeschätzt werden. Mit den Größen

|                              |                                                                        |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| $F_{^3\text{H}}^{\text{nU}}$ | : $^3\text{H}$ -Flux in die Troposphäre aus dem natürlichen Untergrund |
| A                            | : Erdoberfläche                                                        |
| $M_{^3\text{H}}$             | : Molmasse des $^3\text{H}$                                            |
| $\lambda$                    | : Zerfallskonstante des $^3\text{H}$                                   |
| $N_L$                        | : Avogadro-Konstante                                                   |

kann für das aus dem natürlichen Untergrund resultierende Tritiuminventar  $m_{^3\text{H}}^{\text{nU}}$  gemäß

$$m_{3H}^{nU} = \frac{F_{3H}^{nU} \cdot A \cdot M_{3H}}{\lambda \cdot N_L} \quad (\text{Gl. 2.01})$$

ein Betrag von etwa  $m_{3H}^{nU} = 4 \text{ kg } ^3\text{H}$  abgeschätzt werden.

Der  $^3\text{H}$ -Gehalt der nur durch den natürlichen Untergrund beeinflussten Niederschläge ist ebenso breitenabhängig wie die für die  $^3\text{H}$ -Erzeugung verantwortliche kosmische Strahlung (CRAIG & LAL, 1961). Für Zentraleuropa wurde ein Wert von  $5.5 \pm 1.5 \text{ TU}$  ermittelt (ROETHER, 1967).

Die infolge der Zerfälle der Uran- und Thoriumatome in der Lithosphäre produzierten  $^3\text{H}$ -Mengen sind von so untergeordneter Bedeutung, daß sie nur in Ausnahmefällen in Grundwasserproben überhaupt nachweisbar sind (ANDREWS & KAY, 1982; ANDREWS et al., 1986).

### 2.2.1.2 Der Beitrag durch Bombentritium

Die zum Zünden der Wasserstoffbomben eingesetzten, zusammen mit den bei den Explosionen durch Kernfusion gebildeten  $^3\text{H}$ -Mengen der atmosphärischen Kernwaffentestserien der 50er und 60er Jahre führten zu einem Konzentrationsmaximum im Niederschlag. Dieser sogenannte Bombenpeak übertrifft den natürlichen Untergrund um bis zu drei Größenordnungen. Eine Abschätzung der gesamten bei den Bombenexplosionen freigesetzten  $^3\text{H}$ -Menge  $m_{3H}^{Bt}$  liefert Tab. 2.1.

Der großen Explosionshöhen wegen wurde dieses Bombentritium im wesentlichen in der Stratosphäre deponiert. Infolge eines im Frühjahr erfolgenden Luftmassenaustauschs gelangt es mit einer mittleren Verweilzeit in der Stratosphäre von etwa 2 a (CRAIG & LAL, 1961) periodisch in die Troposphäre, aus der es nach einer mittleren Verweildauer von nur ca. 10 Tagen (v. BUTTLAR, 1963) durch Niederschlag ausgewaschen wird.

| Zeitraum<br>der<br>Testserie | freigesetzte<br>$^3\text{H}$ -Menge<br>[kg $^3\text{H}$ ] bzw. [# $^3\text{H}$ ] | Literatur                                     |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1958                         | 14                                                                               | 3·10 <sup>27</sup>                            |
| 1961-1962                    | 400                                                                              | 8·10 <sup>28</sup>                            |
|                              |                                                                                  | v. BUTTLAR (1963)<br>LEVENTHAL & LIBBY (1968) |

Tab. 2.1: Abschätzung der gesamten während der Kernwaffen-  
testserien freigesetzten  $^3\text{H}$ -Mengen

### 2.2.1.3 $^3\text{H}$ aus kerntechnischen Anlagen

In kerntechnischen Anlagen entsteht  $^3\text{H}$  durch ternäre Spaltung schwerer Kerne (HYDE, 1964) und durch Neutroneneinfangreaktionen leichter Kerne (BURCHAM, 1957). Die in örtlich und zeitlich geringen Abständen stark schwankenden  $^3\text{H}$ -Emissionen übertreffen seit Anfang der 70er Jahre den Ausläufer des Bombenpeaks lokal um mehr als eine Größenordnung (z.B. BAUER et al., 1975; FRÖHLICH et al., 1979; WEISS et al., 1979) und lassen mithin seitdem keine großräumigen Extrapolationen des  $^3\text{H}$ -Gehalts der Niederschläge zu.

### 2.2.2 Zur Datierung mit $^3\text{H}$

Einzelne Niederschlagsereignisse werden im Grundwasserbereich durch Dispersion und Diffusion durchmischt. Eine gegenüber der Halbwertszeit vertretbare Berücksichtigung dieser Vorgänge erfolgt durch die Bildung eines Jahresmittelwerts  $C$  der  $^3\text{H}$ -Konzentration im Niederschlag. Neben einer Wichtung der monatlichen  $^3\text{H}$ -Konzentrationen  $C_i$  durch die jeweiligen Niederschlagshöhen  $h_i$  findet ein zusätzlicher Wichtungsfaktor  $\alpha_i$  in  $C$  Eingang. Dieser legt den Umfang fest, in dem die Niederschlagshöhe des entsprechenden Monats  $i$  zur Grundwasserbildung beiträgt :

$$C = \frac{\sum_{i=1}^{12} \alpha_i \cdot h_i \cdot C_i}{\sum_{i=1}^{12} \alpha_i \cdot h_i} \quad (\text{Gl. 2.02})$$

mit  $0 \leq \alpha_i \leq 1$ . Die Aufstellung eines Winterinputs bzw. Ganzjahresinputs geschieht demzufolge über die geeignete Wahl der  $\alpha_i$ .

Der Beitrag des in der Stratosphäre deponierten Bombentritiums zum  $^3\text{H}$ -Gehalt in den Niederschlägen zeigt eine von maritim beeinflussten Gegenden zu mehr kontinental beeinflussten hin steigende Tendenz. Dieser Kontinentaleffekt beruht auf dem lokal unterschiedlichen Verhältnis zwischen maritimen und kontinentalen Luftfeuchtemassen im Niederschlag.

Die in dieser Arbeit für die  $^3\text{H}$ -Inputfunktionen herangezogenen  $^3\text{H}$ -Konzentrationen  $C_i$  im Niederschlag wurden unter Berücksichtigung der in den Abschn. 2.2.1.1 bis 2.2.1.3 getroffenen Feststellungen nach Tab. 2.2 zusammengestellt.

| Zeitraum    | verwendete Meßwerte                                                   | Literatur                                                    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| vor 1953    | natürlicher Untergrund                                                | ROETHER (1967)                                               |
| 1953 - 1960 | auf Wien umgerechnete<br>Ottawa-Werte                                 | DAVIS et al. (1967),<br>IAEA (1969)                          |
| 1961 - 1970 | Wiener Werte                                                          | IAEA (1969-1975)                                             |
| nach 1970   | Mittelwerte nahe dem<br>Untersuchungsgebiet<br>gelegener Meßstationen | IAEA (1975-1983)<br>und andere Quellen<br>(siehe Anhang III) |

Tab. 2.2: Zusammenstellung der für die Aufstellung der  $^3\text{H}$ -Inputfunktionen erforderlichen Meßwerte.

In Abb. 2-02 ist die  $^3\text{H}$ -Inputfunktion in einen Saarländischen Grundwasserleiter abgebildet. Die  $^3\text{H}$ -Werte entfernterer Meßstationen (Wien, Stuttgart) wurden zur Übertragung mit

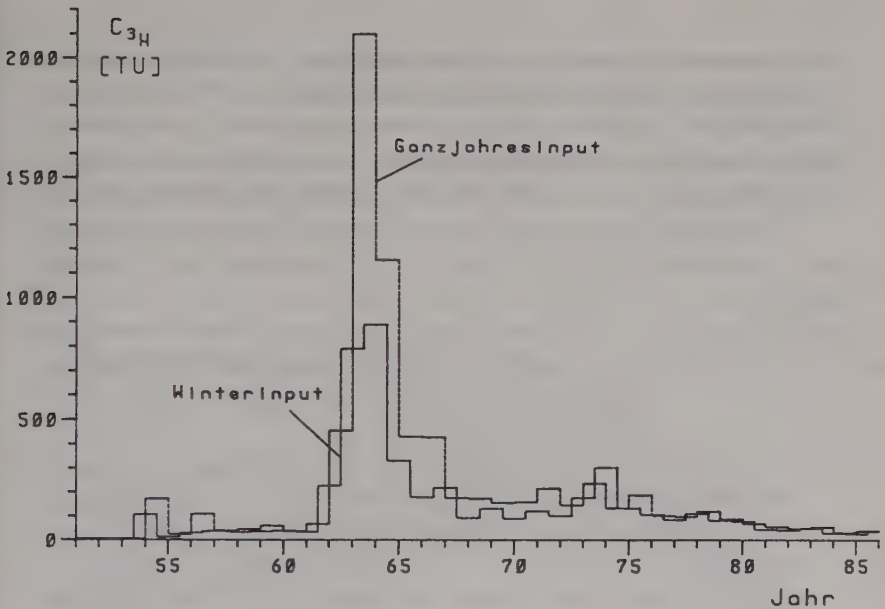


Abb. 2-02: Jahresmittelwerte des  $^3H$ -Gehalts in den Niederschlägen des Saarlandes (Ganzjahres- und Winterinput). Die  $^3H$ -Gehalte und Niederschlagshöhen entstammen den in Anhang III genannten Quellen.

dem Kontinentaleffekt korrigiert (WEISS et al., 1979). Die Auswirkungen dieser Umrechnung auf eine altersmäßige Interpretation zeigt Abb. 2-03, in der  $^3H$ -Outputfunktionen in Abhängigkeit vom Grundwasseralter (EM) für eine Probenahme im Jahr 1985 aufgezeichnet sind. Die beiden schraffierten Bereiche sind durch die Verwendung von Ganzjahres- bzw. Winterinput aufgespannt. Sie unterscheiden sich in der Auswahl der  $^3H$ -Inputwerte, wobei die Outputwerte für die auf das Saarland umgerechneten  $^3H$ -Inputwerte (Umrechnungsfaktor  $< 1$ ) zu höheren Modellaltern hin unter denen für den unveränderten Wiener Input (Umrechnungsfaktor = 1) liegen. Zu niedrigeren

Alterswerten hin machen sich die in Abschn. 2.2.1.3 erwähnten lokalen Unregelmäßigkeiten bemerkbar, die hier im Modellalter-Bereich zwischen fünf und zehn Jahren den Kontinentaleffekt überkompensieren. Mit Punkten sind noch die Kurven gekennzeichnet, die sich aus der Kombination der auf das Saar-

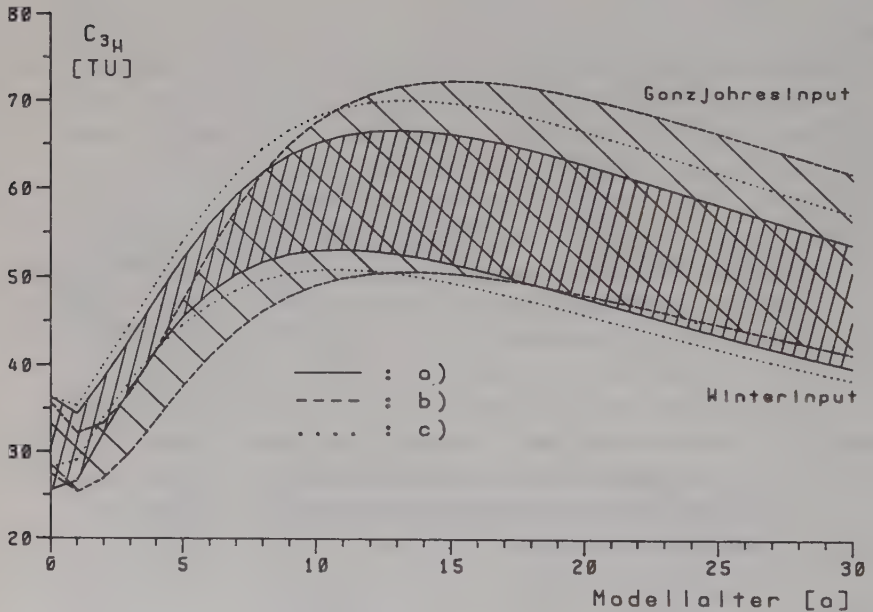


Abb. 2-03:  $^3\text{H}$ -Gehalte im Grundwasser in Abhängigkeit vom Grundwasser-Modellalter (EM) bei einer Probenahme im Jahr 1985. Die Kurven wurden unter Verwendung verschiedener Inputfunktionen berechnet (siehe Anhang III):

- a) Inputfunktion gemäß Abb. 2-02 (eng schraffiert)
- b) Niederschlagshöhen wie a), jedoch Wiener  $^3\text{H}$ -Inputwerte (weit schraffiert)
- c)  $^3\text{H}$ -Inputwerte wie a), jedoch Niederschlagshöhen einer etwa 100 km entfernten Meßstation (Mannheim)

land umgerechneten  $^3\text{H}$ -Inputwerte mit den Niederschlagshöhen einer etwa 100 km entfernten Meßstation (Mannheim) ergeben.

Zusammenfassend läßt sich der große Einfluß erkennen, den die Wahl bzw. Umrechnung der  $^3\text{H}$ -Inputwerte auf die altersmäßige Interpretation der  $^3\text{H}$ -Gehalte von Grundwasserproben hat. Fehlende Vorinformationen in Hinsicht auf die Verwendung von Ganzjahres- oder Winterinput führen zu ähnlich großen Schwankungsbreiten der Outputfunktion. Diesen beiden Faktoren gegenüber erscheint die Auswirkung unterschiedlicher Niederschlagshöhen vernachlässigbar.

Die aus der Unsicherheit, durch welches der beiden hydrologischen Modelle (PFM oder EM) die Eigenschaften des Fließsystems eher beschrieben werden, erzeugten Schwankungsbreiten im  $^3\text{H}$ -Gehalt eines Saarländischen Grundwasserleiters zeigt Abb. 1-02. Sie übertreffen noch sämtliche in Abb. 2-03 dargestellten Unsicherheitsbereiche. Eine modellmäßige Eingrenzung kann jedoch mit Zeitreihen von Messungen des  $^3\text{H}$ -Gehalts über mehrere Jahre erfolgen.

Weiterhin erschweren die aus der generellen Form der Inputfunktion zu folgernde Zwei- oder sogar Mehrdeutigkeit der Outputfunktion und der in den letzten Jahren flache Verlauf der Inputfunktion eine altersmäßige Interpretation von  $^3\text{H}$ -Meßwerten (Abb. 1-01 und 1-02).

Der Datierungsbereich der  $^3\text{H}$ -Methode liegt bei Jahren bis Jahrzehnten. Zum Nachweis werden Gaszählrohre und Flüssigkeitsszintillationszähler bei der Direktmessung der Betastrahlung des  $^3\text{H}$  (ein Überblick ist in MOSER & RAUERT, 1980 gegeben) und Massenspektrometer bei der Messung über das  $^3\text{H}$ -Zerfallsprodukt  $^3\text{He}$  (CLARKE et al., 1976) eingesetzt. Das erforderliche Probenvolumen beträgt in Abhängigkeit von Meßgenauigkeit und Meßverfahren 10 - 2000 ml Wasser. Die Meßzeit liegt im Bereich von 1000 min (Direktmessung) bzw. 50 min nach vorhergehender Probenentgasung und Lagerung ( $^3\text{He}$ -Messung).

### 2.3 Kohlenstoff-14 ( $^{14}\text{C}$ )

Die dominierende natürliche Quelle für  $^{14}\text{C}$  ist die Kernreaktion  $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$  von Neutronen der sekundären kosmischen Strahlung mit den Stickstoffkernen der Atmosphäre. Bis Anfang der 50er Jahre bestand im  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre ein nahezu konstanter natürlicher  $^{14}\text{C}$ -Gleichgewichtsgehalt, der mit  $100 \text{ ‰ } ^{14}\text{C}_{\text{modern}}$  als Standard festgelegt wurde. Ähnlich dem  $^3\text{H}$ -Gehalt erfuhr der atmosphärische  $^{14}\text{C}$ -Gehalt durch die Kernwaffentestserien in den darauffolgenden Jahren eine Überhöhung, die im Falle des  $^{14}\text{C}$ -Gehaltes bis zu 100 Prozent betrug (Abb. 2-04). Die hydrologische

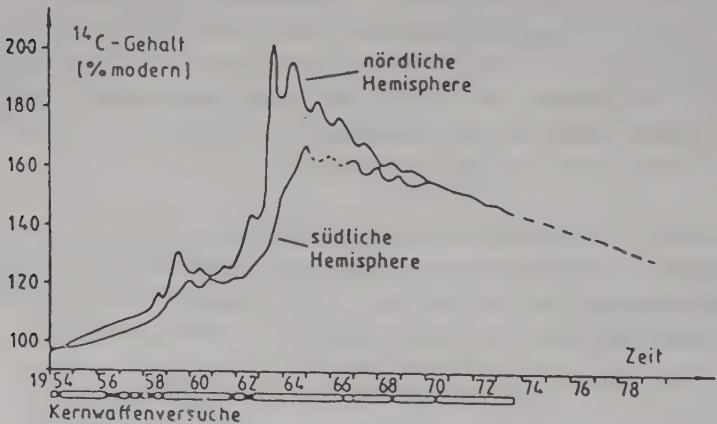


Abb. 2-04: Gehaltsänderung von  $^{14}\text{C}$  im  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre während der Zeit 1954-1979. Schematisch sind die Zeitpunkte von atmosphärischen Kernwaffentestserien angegeben (aus: RAUERT, 1980).

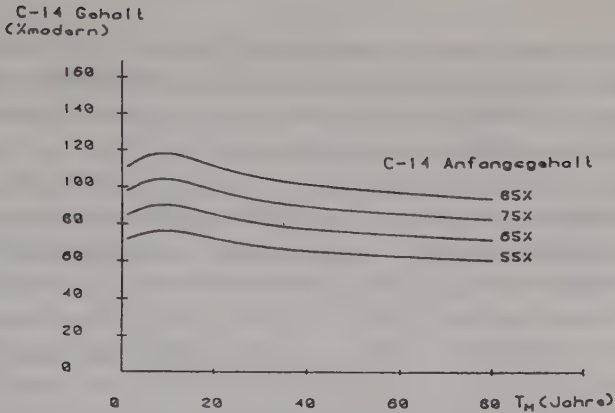


Abb. 2-05:  $^{14}\text{C}$ -Gehalte im Grundwasser in Abhängigkeit vom Grundwasser-Modellalter  $T_M$  für verschiedene  $^{14}\text{C}$ -Anfangsgehalte  $A_0$ . Die nach dem Exponentialmodell berechneten Werte gelten für eine Probenahme im Jahr 1979.  
(Aus: SALVAMOSER, 1982)

Anwendung dieser Markierung ist analog der  $^3\text{H}$ -Datierungsmethode prinzipiell mit den Schwierigkeiten der Mehrdeutigkeit und dem in den letzten Jahren flachen Verlauf der Inputfunktion behaftet. Meist wird diese Markierung zudem von den Unsicherheiten überdeckt, mit denen die Bestimmung des  $^{14}\text{C}$ -Anfangsgehalts  $A_0$  (Gl. 1.01) gekoppelt ist (Abb. 2-05). Dieser ergibt sich beispielsweise im Grundwasserkörper eines saarländischen Grundwasserleiters wegen der chemischen Verhältnisse und durch Isotopenaustausch zwischen den Kohlenstoffkomponenten zu unter 50 ‰  $^{14}\text{C}_{\text{mod}}$  (FORSTER, 1984). Die zur Korrektur des  $^{14}\text{C}$ -Anfangsgehalts verwendeten Modelle orientieren sich im wesentlichen am  $^{13}\text{C}$ -Gehalt im Bodengas- $\text{CO}_2$ , im Karbonat des Gesteins und am  $^{13}\text{C}$ -Gehalt des im Grundwasser gelösten Karbonats. Der aus der Produktion

im Aquifer resultierende Anteil am  $^{14}\text{C}$ -Gehalt im Grundwasser liegt im Normalfall wesentlich unter der Nachweisgrenze und braucht demzufolge keine Berücksichtigung zu finden (ZITO et al., 1980; ANDREWS et al., 1986).

Unter Beachtung der geschilderten Unwägbarkeiten erlauben  $^{14}\text{C}$ -Gehaltsbestimmungen Altersaussagen im Bereich von etwa 2000 - 45000 Jahren. Je nach Karbonatgehalt der Wasserprobe sind zur Messung des  $^{14}\text{C}$ -Gehalts 10 - 200 l Probenwasser nötig. Der Nachweis findet im Zählrohr oder Flüssigkeitsszintillationszähler statt und erfordert größenordnungsmäßig 1000 min Meßzeit. Vertiefte Darstellungen zu Meßmethodik, Anfangsgehalt-Problematik und Datierungsmethodik finden sich in den Arbeiten von EICHINGER (1982) und FORSTER (1984).

## 2.4 Edelgase

Edelgase sind inert, weswegen chemische Austauschvorgänge, wie sie im Falle der Kohlenstoff-Isotope zu berücksichtigen sind, entfallen. Der radioaktive Zerfall dient als Datierungsmaßstab, wobei die verwendeten Edelgasisotope teils Mutter- und teils Tochterisotope von Zerfallsreihen sind. Daher müssen zur Altersinterpretation von Grundwasserproben alle Sphären, die mit dem Grundwasser in direktem Kontakt oder in diffusiver Verbindung stehen (darunter insbesondere die Lithosphäre), auf ihre Edelgasproduktion in Zusammenhang mit der Diffusion untersucht werden.

Das Anfangsniveau für den Edelgasgehalt im Grundwasser ist durch die Löslichkeit des betreffenden Edelgasisotops festgelegt, die im allgemeinen mit steigender Temperatur und Mineralisation sinkt und mit dem Druck zunimmt (MAYER, 1977). Diese Zusammenhänge dienen auch der Ermittlung der Infiltrationstemperatur des Grundwassers (MAZOR, 1972).

Weiterhin wird der Edelgasgehalt von Grundwasserproben in mehr oder weniger starkem Ausmaß durch über die Löslichkeit hinausgehende Luftmengen, sogenannter "excess air", erhöht. Als Ursachen dafür sind das Mitreißen von Lufteinschlüssen bei der Infiltration in den Grundwasserleiter und Druckspiegelschwankungen in offenen Grundwassersystemen anzusehen (HEATON & VOGEL, 1981).

#### 2.4.1 Krypton-85 ( $^{85}\text{Kr}$ )

$^{85}\text{Kr}$  entstammt primär kerntechnischen Anlagen und tritt wegen deren zunehmender Verbreitung in der Atmosphäre in seit den 50er Jahren steigenden Konzentrationen auf (Abb. 2-06).

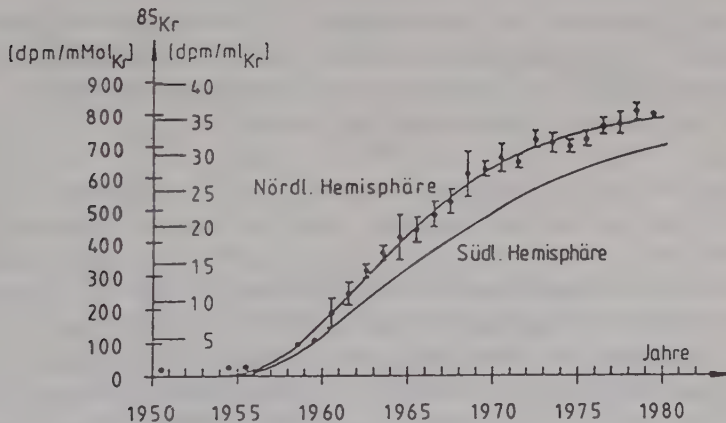


Abb. 2-06:  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalte der Atmosphäre für die nördliche und südliche Hemisphäre. Mit eingezeichnet ist für die nördliche Hemisphäre die Schwankungsbreite der  $^{85}\text{Kr}$ -Jahresmittelwerte. (Aus: SALVAMOSER, 1984)

#### 2.4.1.1 Zur Datierung mit $^{85}\text{Kr}$

Entsprechend seinem Ursprung aus kerntechnischen Anlagen liegt das  $^{85}\text{Kr}$ -Reservoir in der unteren Atmosphäre. Daher sind keine periodischen, jahreszeitlichen Schwankungen wie bei den Bomben-Fall-Out-Nukliden zu erwarten. Die praktisch punktuelle Produktion führt jedoch ebenso wie im Falle von  $^3\text{H}$  zu zeitlich und örtlich begrenzten Emissionsspitzen; zusätzlich bedingt die globale Verteilung der Produktionsstätten eine Breitenabhängigkeit des atmosphärischen  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalts. Die Unterschiede für die nördliche und südliche Hemisphäre sind ebenfalls aus Abb. 2-06 ersichtlich. Da jährlich weniger als 0.1 % der gegenwärtigen atmosphärischen  $^{85}\text{Kr}$ -Konzentration in der Hydrosphäre gelöst werden, wird kein Kontinentaleffekt des  $^{85}\text{Kr}$ -Inputs beobachtet. Auch sind im allgemeinen die Auswirkungen von Kryptonproduktionen im Aquifer vernachlässigbar. Unter gewissen Bedingungen aber müssen Änderungen im  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt der Grundwasserprobe aufgrund von Diffusion berücksichtigt werden.

Hinsichtlich der Altersinterpretation von  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalten ist die aus der monoton ansteigenden Inputfunktion zu folgernde Eindeutigkeit vorteilhaft (Abb. 2-07). Eine mit einem Unglück in einem sowjetischen Kernreaktor Ende April 1986 in Zusammenhang stehende atmosphärische Konzentrationsüberhöhung um den Faktor zwei bis drei (HELD, 1986) dürfte wegen ihrer zeitlichen Begrenzung auf wenige Niederschlagsereignisse auf diese Eigenheit keinen Einfluß nehmen. Die Halbwertszeit und das Verhältnis des atmosphärischen Gehalts zur Nachweisgrenze erlauben Grundwasserdatierungen im Bereich von einem Jahr bis zu einigen Jahrzehnten.

Einer routinemäßigen Parallelbeprobung neben  $^3\text{H}$  steht außer der derzeit benötigten Probenmenge von 200 - 1000 l Wasser für eine  $^{85}\text{Kr}$ -Bestimmung auch die aufwendige Probenpräparation

und Messung entgegen. Eine ausführliche Beschreibung der  $^{85}\text{Kr}$ -Datierungsmethodik und -Meßtechnik findet sich in SALVAMOSER (1982).

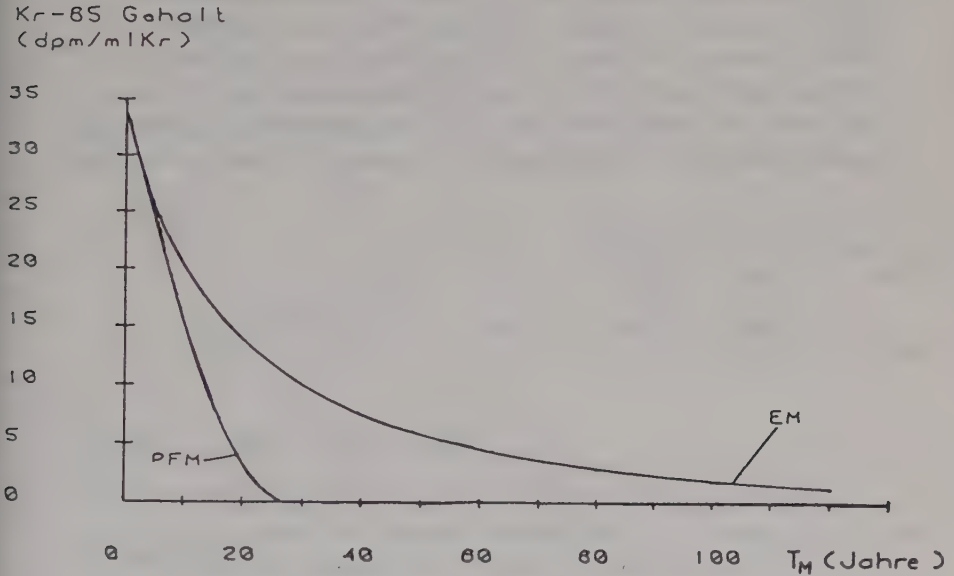


Abb. 2-07:  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalte im Grundwasser in Abhängigkeit vom Grundwasser-Modellalter  $T_M$ , errechnet nach dem hydrologischen Piston-Flow- (PFM) und Exponentialmodell (EM) für eine Probennahme im Jahr 1979 ( $^{85}\text{Kr}$ -Input aus Abb. 2-06).  
(Aus: SALVAMOSER, 1982)

#### 2.4.1.2 Die $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Methode

Der Datierungsbereich der  $^{85}\text{Kr}$ -Methode überdeckt weitgehend den der  $^3\text{H}$ -Methode. Diese Eigenschaft kann in Verbindung

mit der Eindeutigkeit der  $^{85}\text{Kr}$ -Inputfunktion wesentlich präzisere Altersaussagen zu rezenten Komponenten einer Grundwasserprobe durch die Messung der Gehalte beider Isotope ermöglichen. Der Quotient der  $^3\text{H}$ - und  $^{85}\text{Kr}$ -Konzentrationen ( $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Methode) ergibt eine Outputfunktion, die unabhängig von der Zumischung  $^3\text{H}$ - und  $^{85}\text{Kr}$ -freier Grundwasserkomponenten mit relativ hohem Grundwasseralter ist. In Abb. 2-08 ist eine solche mit dem hydrologischen Exponentialmodell errechnete Outputfunktion dargestellt. Das größte Auf-

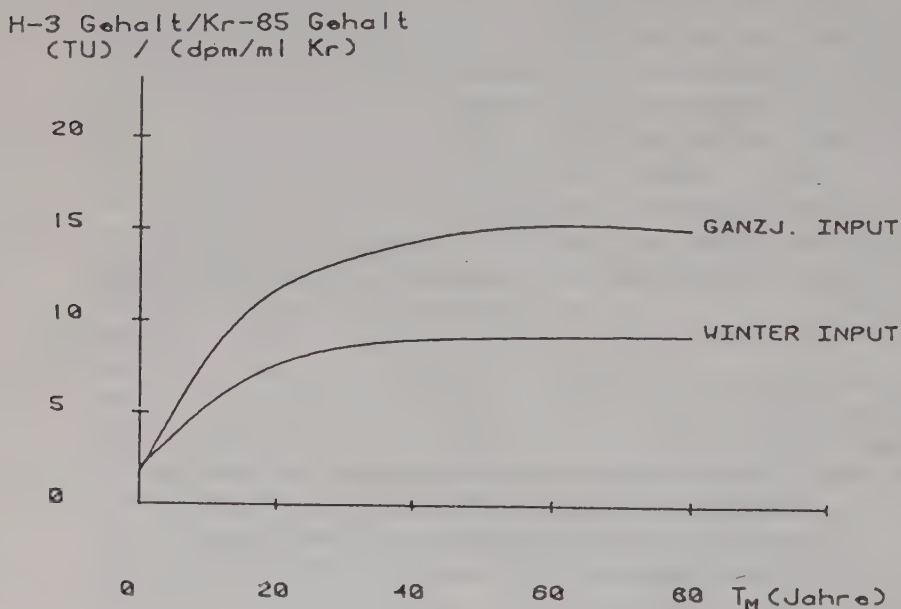


Abb. 2-08: Abhängigkeit des Quotienten des  $^3\text{H}$ -Gehalts (Ganzjahres- und Winterinput) und  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalts vom Grundwasser-Modellalter  $T_M$  (für beide Isotope nach dem Exponentialmodell berechnet). Die Kurven sind gültig für eine Probennahme im Jahr 1979. (Aus: SALVAMOSER 1982)

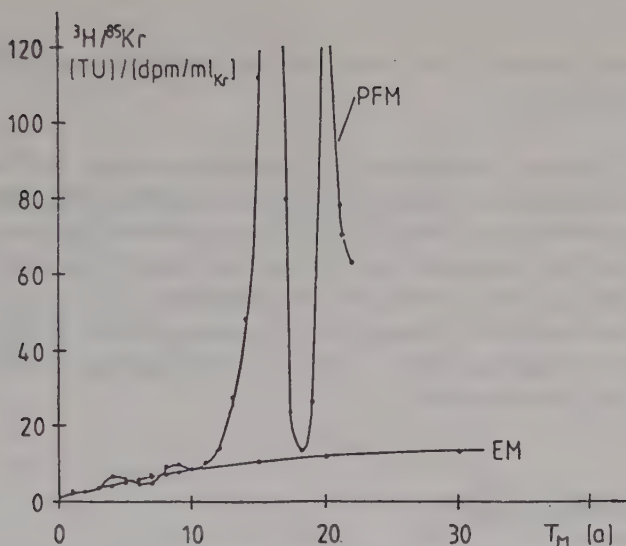


Abb. 2-09: Abhängigkeit des aus  ${}^3\text{H}$ - und  ${}^{85}\text{Kr}$ -Gehalten gebildeten Quotienten vom Grundwasser-Modellalter  $T_M$ , berechnet nach dem Piston-Flow- (PFM) und Exponentialmodell (EM).  
(Aus: SALVAMOSER 1982)

lösungsvermögen hinsichtlich des Probenalters liegt im Bereich unter zwanzig Jahren. Liegen keine Anhaltspunkte zur Auswahl zwischen Ganzjahres- und Winterinput vor, führt der von beiden Inputfunktionen aufgespannte Bereich zu erheblichen Fehlerintervallen der Altersaussagen. Abb. 2-09 zeigt die Modellabhängigkeit bei der altersmäßigen Interpretation von Grundwasserproben nach der  ${}^3\text{H}/{}^{85}\text{Kr}$ -Methode. Für höher als zehn Jahre liegende Grundwasser-Modellalter divergieren die sich aus PFM und EM ergebenden Werte beträchtlich, auch geht im Falle des PFMs generell die Eindeutigkeit dieser Datierungsmethode verloren; andererseits existiert ein Schwellenwert im  ${}^3\text{H}/{}^{85}\text{Kr}$ -Verhältnis, oberhalb dessen ein EM als

geeignete Näherung der Eigenschaften des Fließsystems auszu-schließen ist.

Ist die rezente Komponente der Grundwasserprobe mit dem  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Isotopenverhältnis altersmäßig festgelegt, kann ihr volumenmäßiger Anteil mit der Outputfunktion eines der beiden Isotope aufgeschlüsselt werden. Dem Fehler des Modellalters muß bei der Angabe der Volumenanteile noch der Fehler der Outputfunktion hinzugerechnet werden. Meist dürfte die  $^{85}\text{Kr}$ -Outputfunktion (Abb. 2-07) die für dieses Verfahren günstigere darstellen.

#### 2.4.2 Argon-39 ( $^{39}\text{Ar}$ )

Ähnlich der für den natürlichen  $^3\text{H}$ -Untergrund geschilderten, atmosphärischen Gleichgewichtssituation halten sich die Produktion von  $^{39}\text{Ar}$  durch Einwirkung der kosmischen Strahlung auf  $^{40}\text{Ar}$ -Kerne auf der einen Seite und der radioaktive Zerfall auf der anderen Seite die Waage. Inhomogenitäten in seiner globalen Verteilung wurden bisher, wohl als Folge der Durchmischung in der Atmosphäre, nicht beobachtet (LOOSLI, 1968). Der auch nicht durch Kernwaffentestserien oder kern-technische Anlagen gestörte atmosphärische Gleichgewichtsgehalt von 0.11 dpm  $^{39}\text{Ar}/1\text{ Ar}$  dient als Bezugsstandard ( $= 100 \text{ ‰ } ^{39}\text{Ar}_{\text{modern}}$ ). Die einer altersmäßigen Interpretation von  $^{39}\text{Ar}$ -Gehalten im Grundwasser dienende Outputfunktion (Abb. 2-10) basiert dementsprechend auf der Veränderung des weltweit gültigen Inputwertes durch den radioaktiven Zerfall. Wie bei  $^{85}\text{Kr}$  ist sie vom Infiltrationszeitraum innerhalb des Jahres unabhängig. Eine Datierungsaussage aus  $^{39}\text{Ar}$ -Gehalten im Grundwasser kann jedoch empfindlich durch eine im Grundwasserleiter stattfindende Produktion gestört werden (LOOSLI, 1983).

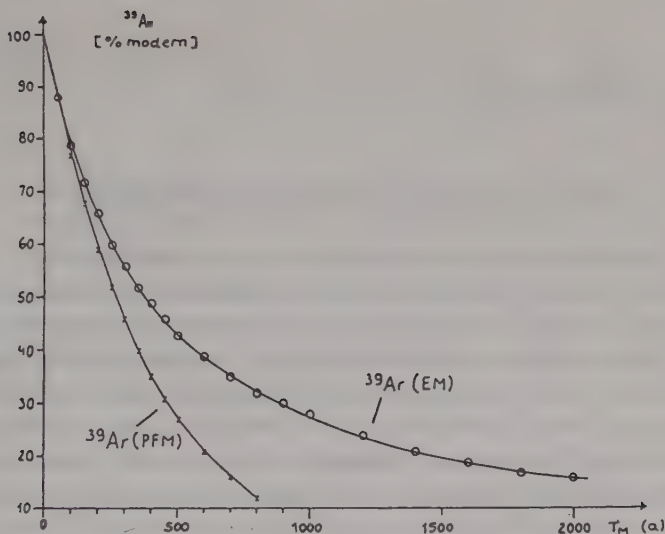


Abb. 2-10:  $^{39}\text{Ar}$ -Gehalte im Grundwasser in Abhängigkeit vom Grundwasser-Modellalter  $T_M$ , berechnet nach dem hydrologischen Piston-Flow- (PFM) und Exponentialmodell (EM).  
(Aus: FORSTER, 1984)

Die Nachweisgrenze von ca. 4 %  $^{39}\text{Ar}_{\text{modern}}$  erlaubt zusammen mit der Halbwertszeit die Bestimmung von Modellaltern zwischen etwa 50 - 1200 Jahren, ein Bereich, der die Lücke zwischen den Bereichen von  $^3\text{H}$  bzw.  $^{85}\text{Kr}$  und  $^{14}\text{C}$  überdeckt. Wie im Falle von  $^{85}\text{Kr}$  ist der präparative und meßtechnische Aufwand hoch: Nach einer Gasextraktion von 500 - 1000 l Probenwasser folgt die Reindarstellung des Argons und seine Aktivitätsmessung mit Meßzeiten im Bereich eines Monats. Bezüglich der Datierungsmethodik von  $^{39}\text{Ar}$  sei auf die Arbeit von FORSTER (1984) hingewiesen, in der auch die Literatur zu meßtechnischen Fragen aufgelistet ist.

### 2.4.3 Helium-4 ( $^4\text{He}$ )

#### 2.4.3.1 Zum $^4\text{He}$ -Gehalt in der unteren Atmosphäre

Die bedeutendsten Quellen für  $^4\text{He}$  sind einerseits die noch aus der Zeit der Erdentstehung stammenden Heliumgase des Erdmantels ("Mantel-Helium") und andererseits die aus dem Zerfall radioaktiver Nuklide permanent freigesetzten Alphateilchen, die nach der Neutralisation durch Elektronen als  $^4\text{He}$  vorliegen. Das Entweichen in den Weltraum ("helium-escape"; NICOLET, 1957; BATES & McDOWELL, 1959) stellt eine genügend effektive Senke dar, um in der unteren Atmosphäre ein dynamisches Gleichgewicht mit einem Volumenanteil von  $5.24 \cdot 10^{-6}$  (COOK, 1961) aufrechtzuerhalten. Lokale Störungen dieses Inputwertes sind höchstens aus vulkanischen Vorgängen, die große Mengen von Mantelhelium freisetzen können, zu erwarten.

#### 2.4.3.2 Die Helium-Uran/Thorium-Methode

Die durch die  $\alpha$ -Zerfälle innerhalb der Uran- und Thoriumzerfallsreihen im Gestein des Grundwasserleiters produzierten  $^4\text{He}$ -Mengen werden zu Datierungszwecken herangezogen (Helium-Uran/Thorium-Methode). Im radioaktiven Gleichgewicht mit ihren Zerfallsprodukten erzeugen Uran bzw. Thorium  $^4\text{He}$  mit einer Rate von  $1.2 \cdot 10^{-13} \text{ Ncm}^3/\mu\text{g}$  Uran ( $1 \text{ Ncm}^3$  ist das Volumen eines Gases, das es bei einem Druck von  $p = 10^3 \text{ hPa}$  und einer Temperatur von  $\vartheta = 0^\circ \text{C}$  einnimmt.) bzw.  $2.9 \cdot 10^{-14} \text{ Ncm}^3/\mu\text{g}$  Thorium pro Jahr. Daraus ergibt sich ein kontinuierlicher  $^4\text{He}$ -Flux aus dem produzierenden Gestein in den Porenraum hinein. Die Heliumkonzentration im Porenwasser  $c_{^4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}$  erhöht sich demnach zu

$$\frac{dc_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{\Lambda \cdot g}{p} \cdot (1.2 \cdot 10^{-13} \cdot C_U + 2.9 \cdot 10^{-14} \cdot C_{\text{Th}}) \text{ HeAU}$$

(Gl. 2.03)

mit:  $\Lambda$  Bruchteil des produzierten  $^4\text{He}$ , der aus dem Gestein ins Porenwasser freigesetzt wird,  
 $g$  Rohdichte des Gesteinsmaterials in  $\text{g/cm}^3$ ,  
 $p$  Porosität des Gesteins,  
 $C_U$  Urankonzentration in  $\mu\text{g/g}$  im Gestein,  
 $C_{\text{Th}}$  Thoriumkonzentration in  $\mu\text{g/g}$  im Gestein,  
 $1 \text{ HeAU} := 1 \text{ Ncm}^3 \text{ } ^4\text{He/cm}^3 \text{ H}_2\text{O/a}$ .

(Nach ANDREWS & LEE, 1979)

Als Rohdichte wird dabei die Masse der festen Bestandteile pro Volumeneinheit des gesamten Grundwasserleiter-Materials bezeichnet.

Neben den Parametern in Gl. 2.03 sind für eine altersmäßige Interpretation von  $^4\text{He}$ -Gehalten im Grundwasser noch zu berücksichtigen:

- das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der vertikalen Diffusion des produzierten Heliums und der lateralen Fließgeschwindigkeit des Grundwassers,
- die Zudiffusion aus tieferliegenden  $^4\text{He}$ -Quellen.

Der Spielraum bei der Festlegung aller Parameter läßt meist nur qualitative Altersaussagen in der Größenordnung von  $10^3$  -  $10^5$  a zu (MAZOR, 1972; TORGERSEN & CLARKE, 1985).

#### 2.4.3.3 Zur Messung von $^4\text{He}$ -Gehalten in Grundwasserproben

Liegen die  $^4\text{He}$ -Gehalte im Grundwasser höher als etwa  $1 \cdot 10^{-5} \text{ Ncm}^3 \text{ } ^4\text{He/gH}_2\text{O}$ , so kann ein gaschromatographischer Nachweis geführt werden. Der  $^4\text{He}$ -Überschuß muß aller-

dings dazu den Löslichkeitsgehalt von  $^4\text{He}$  in Oberflächenwässern (ca.  $4 \cdot 10^{-8} \text{ Ncm}^3 \text{ } ^4\text{He}/\text{gH}_2\text{O}$ ) etwa um das Tausendfache übersteigen. Eine wesentliche Steigerung in der Empfindlichkeit wird durch einen massenspektrometrischen Nachweis erreicht (siehe Abschn. 2.4.4.4).

#### 2.4.4 Helium-3 ( $^3\text{He}$ )

##### 2.4.4.1 $^3\text{He}$ in der Hydrosphäre

$^3\text{He}$  ist das Produkt des  $\beta$ -Zerfalls von  $^3\text{H}$ . Ähnlich dem schwereren Isotop  $^4\text{He}$  besteht für  $^3\text{He}$  in der unteren Atmosphäre ein dynamisches Gleichgewicht, das sich aus Produktionen und Fluxen zusammensetzt, deren Beiträge im einzelnen noch umstritten sind (MAMYRIN & TOLSTIKHIN, 1984). Anhand des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisses können die schon in Abschn. 2.4.3.1 erwähnten Helium-Reservoirs, welche die in der Hydrosphäre anzutreffenden Helium-Gehalte beeinflussen, voneinander unterschieden werden (Tab. 2.3).

| Helium-Reservoir | $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis | Literatur                                      |
|------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------|
| Erdmantel        | $> 1 \cdot 10^{-5}$                   | CLARKE et al. (1969)                           |
| Atmosphäre       | $1.384 \cdot 10^{-6}$                 | MAMYRIN et al. (1970)                          |
| Erdkruste        | $< 1.5 \cdot 10^{-7}$                 | CLARKE et al. (1976)<br>MORRISON & PINE (1955) |

Tab. 2.3:  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis der für hydrologische Untersuchungen wichtigen He-Reservoirs

Die  $^3\text{He}$ -Menge in der Atmosphäre  $m_{^3\text{He}}^{\text{atm}}$  kann mit

|                                                     |                                                                                    |
|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| $R_{3/4}^{\text{Air}} = 1.384 \cdot 10^{-6}$        | : dem Helium-Isotopenverhältnis<br>der unteren Atmosphäre,                         |
| $c_{^4\text{He}}^{\text{Air}} = 5.24 \cdot 10^{-6}$ | : dem Volumenanteil von $^4\text{He}$ in<br>der unteren Atmosphäre,                |
| $V_{\text{atm}} = 4 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$      | : dem Volumen der Atmosphäre,<br>normiert auf die Dichte der<br>unteren Schichten, |
| $M_{^3\text{He}} = 3 \text{ g}$                     | : der molaren Masse von $^3\text{He}$ und                                          |
| $V_{\text{mol}} = 22.4 \text{ dm}^3$                | : dem Molvolumen                                                                   |

gemäß

$$m_{^3\text{He}}^{\text{atm}} = R_{3/4}^{\text{Air}} \cdot c_{^4\text{He}}^{\text{Air}} \cdot V_{\text{atm}} \cdot \frac{M_{^3\text{He}}}{V_{\text{mol}}} \quad (\text{Gl. 2.04})$$

zu ca.  $m_{^3\text{He}}^{\text{atm}} = 4 \cdot 10^6 \text{ kg } ^3\text{He}$  abgeschätzt werden.

Ein weiteres Reservoir für  $^3\text{He}$  bildet das Bombentritium, dessen Gesamtmenge  $m_{^3\text{H}}^{\text{BT}}$  (etwa 420 kg; siehe Tab. 2.1) ca. vier Größenordnungen unter der des atmosphärischen  $^3\text{He}$  liegt und daher innerhalb der Fehlergrenzen das atmosphärische Helium-Isotopenverhältnis nicht beeinflussen kann. Jedoch kann im geschlossenen System eines Grundwasserleiters der Zerfall des Bombentritiums das  $^3\text{He}$  im Grundwasser um eine durch die Zeit gegebene Menge erhöhen, die der geringen gelösten  $^3\text{He}$ -Mengen wegen nachweisbar ist.

#### 2.4.4.2 Zur Datierung mit $^3\text{He}$

Eine auf dem Zerfall des Bombentritiums basierende Verwendung von  $^3\text{He}$  als hydrologischen Tracer erfordert die Kenntnis der  $^3\text{H}$ -Inputfunktion und ist mit deren Unsicherheiten belastet. Aus Abb. 2-11 (Der einfacheren Behandlung wegen wird

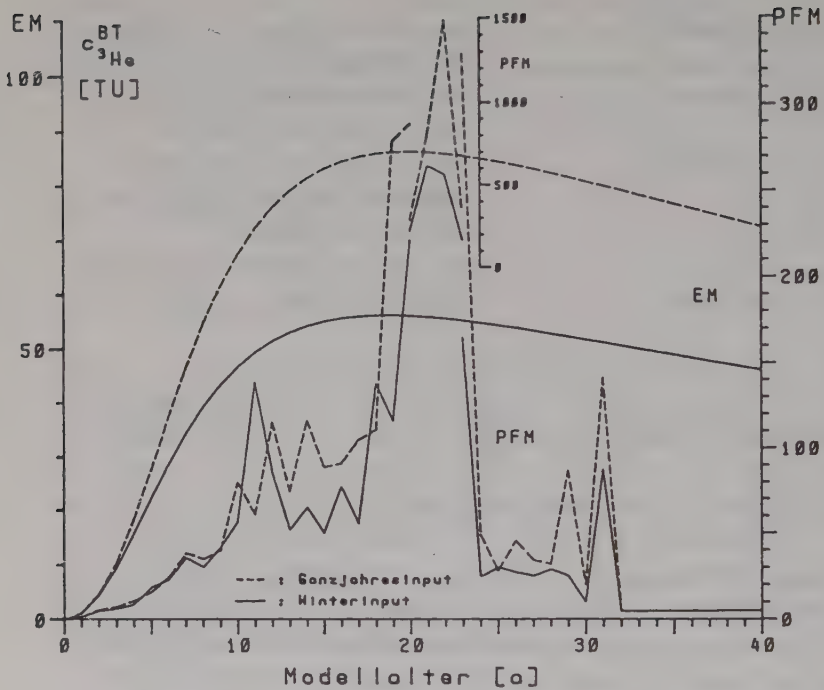


Abb. 2-11:  $^3\text{He}$ -Gehalte  $c_{3\text{He}}^{\text{BT}}$  im Wasser eines Saarländischen Grundwasserleiters in Abhängigkeit vom Grundwasser-Modellalter, berechnet nach dem hydrologischen Piston-Flow-(PFM; rechte Skala) und Exponentialmodell (EM; linke Skala) für eine Probenahme im Jahr 1985. Die höchsten Werte, die sich aus dem PFM ergeben, sind verkleinert und mit entsprechender Skala versehen in der Bildmitte eingezeichnet. Die verwendeten  $^3\text{H}$ -Inputfunktionen zeigt Abb. 2-02.

im folgenden in Abbildungen und Text ein aus dem atmosphärischen  $^3\text{H}$  resultierender  $^3\text{He}$ -Gehalt mit  $c_{^3\text{He}}^{\text{BT}}$  benannt und in TU angegeben, wobei eine Umrechnung mit  $1 \text{ TU} = 2.49 \cdot 10^{-15} \text{ Ncm}^3 \text{ } ^3\text{He/gH}_2\text{O}$  zugrundeliegt.) ist die Modellabhängigkeit einer altersmäßigen Interpretation der  $^3\text{He}$ -Gehalte im Grundwasser ersichtlich, die diejenige für  $^3\text{H}$ -Gehalte noch übersteigt (Abb. 1-02). Zusätzlich kann der  $^3\text{He}$ -Gehalt einer Grundwasserprobe durch Produktion und Diffusion aus der Erdkruste und aus dem Erdmantel um Größenordnungen erhöht werden. Zwar ist ein derartiger Einfluß aus der gleichzeitigen Verschiebung im  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis erkennbar, der unklaren Quelleneigenschaften wegen aber oft nicht genügend quantitativ erfaßbar (ANDREWS et al., 1985).

Neben einer Gesteinsanalyse können Vergleichsmessungen an tiefen Grundwässern im Umfeld des beprobten Brunnens das Isotopenverhältnis des zudiffundierenden Heliums ergeben. Die Separation der produzierten Heliummengen vom "excess air"-Anteil kann über die Bestimmung des  $^{20}\text{Ne}$ -Gehalts erfolgen, da dieses keinem Produktionsprozeß unterliegt (TORGERSEN et al., 1979).

#### 2.4.4.3 Die $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode

Wie im Falle der  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Methode ermöglicht die zusammen mit  $^3\text{He}$ -Gehaltsbestimmung durchgeführte Messung des  $^3\text{H}$ -Gehaltes einer Grundwasserprobe mit rezentem Wasser prinzipiell auch dann Altersaussagen, wenn das rezente Wasser die eine Komponente eines Mischwassersystems ist, deren Mischungsverhältnis unbekannt ist. Voraussetzung dafür ist wiederum, daß die andere Komponente  $^3\text{H}$ - und  $^3\text{He}$ -frei ist, oder daß zumindest die Gehalte an diesen Isotopen in dieser Komponente bekannt sind. Kann die hydrologische Situation mit einem PFM beschrieben werden, so ergibt sich gemäß Gl. 1.05

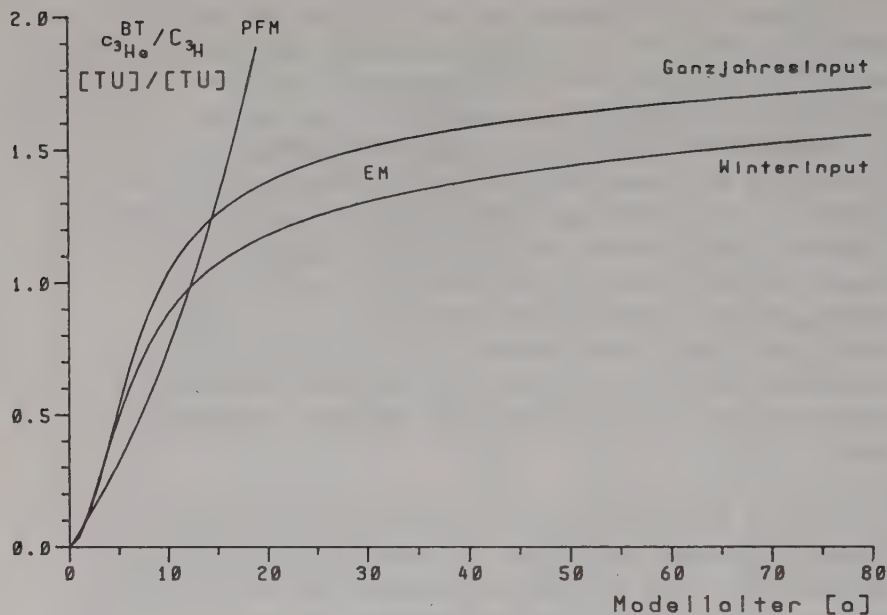


Abb. 2-12: Abhängigkeit des Quotienten aus  $^3\text{H}$ - und  $^3\text{He}$ -Gehalt  $\frac{c_{3\text{He}}^{\text{BT}}}{c_{3\text{H}}}$  (Ganzjahres- und Winterinput) vom Grundwasser-Modellalter, berechnet nach dem Piston-Flow- (PFM) und Exponentialmodell (EM) für einen Saarländischen Grundwasserleiter und eine Probenahme im Jahr 1985.

ein von der Form der Inputfunktion unabhängiges Datierungsverfahren. Im Altersbereich unter 15 Jahren bleibt auch im Falle eines EMs die Abhängigkeit der Outputfunktion von der Wahl der Grundwasserneubildungsperioden klein gegenüber zu erwartenden Meßfehlern (Abb. 2-12). Generell erweist sich die aus der Verwendung von Ganzjahres- und Winterinput ergebende

Aufspaltung für das Modellalter als klein im Vergleich zu derjenigen, die sich für die  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Methode (Abb. 2-08) ergibt. Die Nachweisgrenze der  $^3\text{He}$ -Gehaltsbestimmung begrenzt den altersmäßigen Anwendungsbereich der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethode auf etwa hundert Jahre.

Die  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode fand bisher Anwendung in der Ozeanographie (z.B. JENKINS et al., 1972; JENKINS & CLARKE, 1976; FUCHS et al., 1986) und Limnologie (z.B. TORGERSEN et al., 1977; FISCHER et al., 1985). Die Datierungen, die mit dem PFM oder mit Mehrbox-Piston-Flow-Modellen durchgeführt wurden, ergaben Aussagen zu Strömungs- und Mischungsvorgängen im Wasserkörper ebenso wie zu Gasaustausch- und Diffusionsvorgängen zwischen Wasserkörper und Atmosphäre.

Die Anwendung der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode auf Grundwasser-Datierungsprobleme wurde prinzipiell zuerst von TOLSTIKHIN & KAMENSKIY (1969) und später ausführlicher von WEISS & JENKINS (1979) vorgeschlagen und diskutiert. MALOSZEWSKI & ZUBER (1983) bestimmten anhand von Modellrechnungen, in welchem Altersbereich und mit welcher Genauigkeit zusätzlich zu  $^3\text{H}$ -Messungen durchgeführte  $^3\text{He}$ -Messungen eine Altersbestimmung ermöglichen. GRABCZAK et al. (1982) hingegen stießen im Rahmen eines Modellvergleichs von  $^3\text{He}$ -Meßwerten mit anderen Umweltisotopengehalten ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , Freon-11) auf Interpretationsprobleme, die von SALVAMOSER (1984) durch geänderte Modellannahmen beseitigt werden konnten. Literatur über systematische Untersuchungen zur  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode an Grundwasserproben unter Berücksichtigung von Mischwassersystemen liegt jedoch nicht vor.

Wie mit der  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Methode kann auch mit der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode eine Abschätzung des Volumenanteils der rezenten Komponente eines Mischwassersystems (Mehrbox-Modell) erfolgen. Aus Abb. 2-13, die unter Verwendung des EMS aufge-

stellt wurde, ist für die entsprechenden  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Verhältnisse  $c_{^3\text{He}}^{\text{BT}}/c_{^3\text{H}}$  der  $^3\text{H}$ - und  $^3\text{He}$ -Sollgehalt ( $c_{^3\text{H}}$  und  $c_{^3\text{He}}^{\text{BT}}$ ) aufgetragen, dessen Verhältnis zum gemessenen  $^3\text{H}$ - bzw.  $^3\text{He}$ -Gehalt dem gesuchten Volumenverhältnis entspricht.

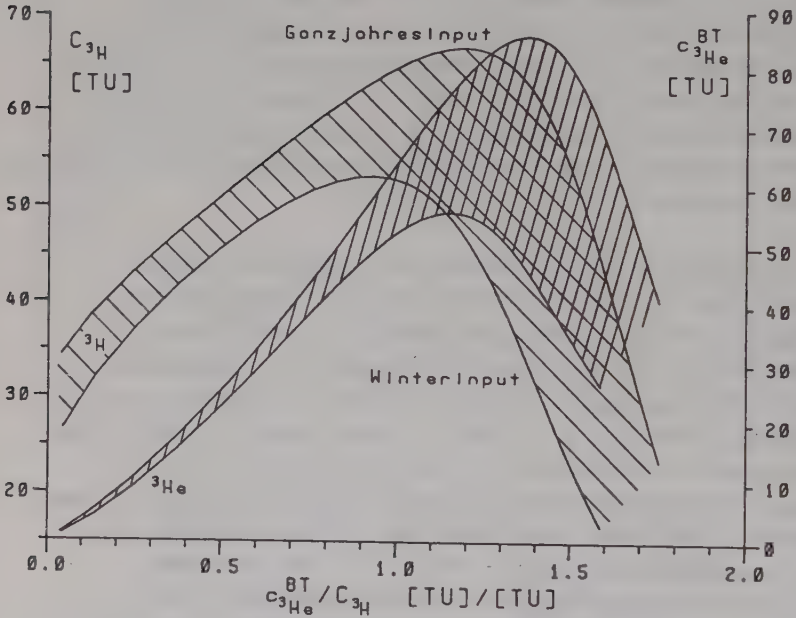


Abb. 2-13: Die in Verbindung mit dem Verhältnis  $c_{^3\text{He}}^{\text{BT}}/c_{^3\text{H}}$  im Wasser eines Saarländischen Grundwasserleiters höchstmöglichen  $^3\text{He}$ - ( $c_{^3\text{He}}^{\text{BT}}$ ) und  $^3\text{H}$ -Gehalte ( $c_{^3\text{H}}$ ), berechnet nach dem Exponentialmodell (EM) für eine Probenahme im Jahr 1985.

#### 2.4.4.4 Allgemeines zur Messung von $^3\text{He}$ -Gehalten in Grundwasserproben

Der Nachweis der geringen  $^3\text{He}$ -Mengen, die sich im Oberflächenwasser lösen, erfordert empfindliche Massenspektrometer. Zweckmäßig wird der  $^3\text{He}$ -Gehalt über den  $^4\text{He}$ -Gehalt und das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis ermittelt, da für beide mit der Luft der unteren Atmosphäre ein genauer und unproblematischer Bezugsstandard zur Verfügung steht. Zur Messung wird im allgemeinen eine 40 ml-Wasserprobe entgast, die zur Vermeidung von Verlusten aufgrund vorzeitiger Entgasung oder Diffusion entsprechend abgefüllt und aufbewahrt werden muß. Eine andere Möglichkeit bietet die Messung der Probengase, die bei der Entgasung von Brunnenwasser direkt am Brunnen z.B. für  $^{39}\text{Ar}$ - und  $^{85}\text{Kr}$ -Bestimmungen gewonnen werden.

Die Gehalte an Helium in den Wasserproben können in Extremfällen den Helium-Löslichkeitsgehalt von Oberflächenwasser um mehr als das Hunderttausendfache übersteigen. Diese Variationsbreite übersteigt bei weitem den Meßbereich eines Massenspektrometers und muß daher mittels einer speziellen Präparationstechnik kompensiert werden. In Verbindung mit Neonisotopen-Bestimmungen liegt der Probendurchsatz bei drei Proben am Tag. Auf das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und verwendete Meßsystem wird im folgenden Kapitel 3 eingegangen.

### 3. Das Meßsystem

#### 3.1 Die Meßaufgabe

Grundwasserproben verschiedenen Gasgehalts sollen auf ihre  $^3\text{He}$ -,  $^4\text{He}$ - und  $^{20}\text{Ne}$ -Isotopengehalte hin untersucht werden. Außer durch das Probenvolumen (einheitlich 40 ml Wasser) sind die nachzuweisenden Mindestmengen durch die Löslichkeiten für die jeweiligen Isotope im Oberflächenwasser unter Berücksichtigung der schon in Abschn. 2.4 genannten Parameter festgelegt <sup>1)</sup>. Die Werte für die zu erwartenden Höchstmengen dagegen orientieren sich an Literatur-Meßwerten, welche an in Grundwasser enthaltenen Gasen gefunden wurden, da einfache, physikalisch bedingte Begrenzungen fehlen. In Tab. 3.1 sind diese oberen und unteren Schranken für die Helium- (und  $^{20}\text{Ne}$ -) Isotopenuntersuchungen an Grundwässern aufgeführt.

#### 3.2 Das Massenspektrometer

Zur Bestimmung der Isotopengehalte stand ein statisches Massenspektrometer der Firma VG-Micromass vom Typ MM 3000 zur Verfügung (Abb. 3-01). Es ist auf die Isotopenverhältnis-Messung entweder von größeren Mengen Helium ( $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ncm}^3 \text{ } ^4\text{He}$ ) mit etwa atmosphärischem Isotopenverhältnis oder kleinsten Mengen  $^3\text{He}$  ( $\leq 1 \cdot 10^{-15} \text{ Ncm}^3 \text{ } ^3\text{He}$ ) ohne größeren  $^4\text{He}$ -Untergrund

---

1) Die in Abschn. 2.2.2 erwähnte Nachweismethode für  $^3\text{H}$  über den Nachweis der während einer Lagerzeit gebildeten  $^3\text{He}$ -Mengen führt zu anderen meßtechnischen Problemstellungen. Da im Rahmen der Arbeit diese Methode nicht näher untersucht wurde, wird auf die entsprechenden meßtechnischen Fragen nicht weiter eingegangen.

| Meß-<br>größe    | Volumenanteil<br>bzw. -verhältnis<br>in Luft<br>( $10^{-6}$ ) | Löslichkeit in<br>Oberflächen-<br>wässern 1)<br>( $\text{Ncm}^3/\text{gH}_2\text{O}$ ) | dem Löslichkeitsge-<br>halt von 40ml $\text{H}_2\text{O}$<br>entspr. Luftmenge<br>( $\text{Ncm}^3$ ) | maximal auf-<br>tretende Werte<br>(laut Literatur)<br>( $\text{Ncm}^3/\text{gH}_2\text{O}$ ) | Erwartungsbereich<br>für eine 40ml-<br>Wasserprobe<br>( $\text{Ncm}^3$ ) |
|------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| $^3\text{He}$    | $7.25 \cdot 10^{-6}$                                          | $6.38 \cdot 10^{-14}$                                                                  | 2)                                                                                                   | $5 \cdot 10^{-10}$                                                                           | 5) ( $0.00025 - 2$ ) $\cdot 10^{-8}$                                     |
| $^4\text{He}$    | 5.24                                                          | $4.69 \cdot 10^{-8}$                                                                   | 3)                                                                                                   | 0.1                                                                                          | 5) $2 \cdot 10^{-6} - 4$                                                 |
| $^{20}\text{Ne}$ | 16.53                                                         | ( $18.7 \cdot 10^{-8}$ )                                                               | 3)                                                                                                   | $1 \cdot 10^{-6}$                                                                            | 4) ( $0.7 - 4$ ) $\cdot 10^{-6}$                                         |

|                           | Verhältnis obiger He-Gehalte | niedrigster Wert     | höchster Wert        | Erwartungsbereich                                     |
|---------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------------------------|
| $^3\text{He}/^4\text{He}$ | $1.38 \cdot 10^{-6}$         | $1.36 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-9}$ 4) | $2 \cdot 10^{-5}$ 6) ( $0.0005 - 5$ ) $\cdot 10^{-5}$ |

1) bei  $\bar{\mu} = 8^\circ\text{C}$ ,  $p = 1013 \text{ hPa}$  und einer Salinität von  $S = 0 \text{ ‰}$

3) WEISS, 1971

5) BOTTOMLEY et al., 1984

2) BENSON & KRAUSE, 1980

4) STRIPA, 1985

6) POLYAK et al., 1976

Tab. 3.1: Erwartungsbereiche für die zu messenden Isotopengehalte und -verhältnisse in Grundwasserproben. Für das Isotop  $^{20}\text{Ne}$  wurde ab Spalte 3 der für die natürliche Neonisotopen-Mischung gemessene Wert verwendet, der mit dem atmosphärischen Anteilsfaktor ( $^{20}\text{Ne}/\text{Ne}_{\text{ges}}^{\text{Air}} = 0.9092$  multipliziert wurde (eingeklammelter Wert). Die dabei vernachlässigten Auswirkungen von Isotopenfraktionierungen dürften den Promille-Bereich nicht überschreiten, da

- die  $^{20}\text{Ne}$ -Fraktion über 90 % des atmosphärischen Neongehalts bildet und
- ein Fraktionierungseffekt zwischen  $^{20}\text{Ne}$  und  $^{22}\text{Ne}$  (relative Massendifferenz  $\Delta M/M = 9 \%$ ) des Isotopenverhältnis um weniger als 1% zugunsten von  $^{22}\text{Ne}$  verschieben dürfte. Letztere Annahme wurde aus dem bei den Heliumisotopen auftretenden Fraktionierungsfaktor von 1.8 % (BENSON & KRAUSE, 1980) bei einer relativen Massendifferenz von  $\Delta M/M = 25 \%$  extrapoliert.



sion geschieht über ein senkrecht zur Flugbahn angeordnetes magnetisches 90°-Sektorfeld (magnetische Induktion bei Heliummessungen: ca. 0.05 Tesla). Als Auffänger dienen nach Flugbahnen mit Bahnradien von 25.4 cm bzw. 29.3 cm ein Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) und ein Faraday-Cup. Der Verstärkungsfaktor des SEVs von etwa  $1 \cdot 10^5$  ergibt aus dem dort einfallenden  $^3\text{He}$ -Ionenstrahl eine ähnliche Signalintensität wie die des Faraday-Cups, auf den die  $^4\text{He}$ -Ionen treffen. Der  $^{20}\text{Ne}$ -Nachweis erfolgt ebenfalls mit dem Faraday-Cup.

### 3.2.2 Das Vakuumsystem

Das Massenspektrometer wird wahlweise mit einer Öldiffusions- und/oder einer Ionengetterpumpe evakuiert. Das erreichbare Endvakuum bei eingeschalteter Ionenquelle liegt bei  $1 \cdot 10^{-10}$  hPa. Drei Getterpumpen halten den Partialdruck des durch das Metallgehäuse diffundierenden Wasserstoffs genügend niedrig. Üblicherweise beträgt der Restgas-Druck weniger als  $1 \cdot 10^{-8}$  hPa; der Heliumgehalt eines Luftstandards ( $0.2 - 0.6 \text{ Ncm}^3$ ) erzeugt im Massenspektrometer einen Druck zwischen  $1 \cdot 10^{-6}$  und  $1 \cdot 10^{-5}$  hPa.

### 3.2.3 Die Elektronik

Der Meßablauf und ein Großteil von Einstellfunktionen wird von einem Hewlett-Packard-Tischcomputer HP-85 überwacht und ausgeführt.

Die Spannungen der Ionenoptik und der Elektronenstrom der Ionenquelle sind an hochstabilisierten Einheiten einstellbar. Die Versorgung für den Heizfadenstrom, der die ionisierenden Elektronen freisetzen soll, war ab Werk zu gering auf etwa 4 - 5 A Dauerstrom dimensioniert. Nach Ausbau auf 6 A konnte

bei einer Gesamtemission von 5 - 7 mA ein ionisierender Strom von 1 mA erreicht werden. Mit Elektronenenergien von gut 100 eV wird die Ionenausbeute für Heliumatome maximal (Abb. 3-02). Auch dieser Wert ließ sich erst nach entsprechenden Änderungen in der Versorgungselektronik erreichen. Ein Quellenmagnetfeld führt die Elektronen auf Spiralbahnen, wodurch die effektive Weglänge der Elektronen in der Ionenquelle und damit die Ionisierungswahrscheinlichkeit wächst. Die Lage und Feldstärke dieses Magneten erwies sich als sehr empfindlicher Parameter im Justierungsprozeß. Wenn der Quel-

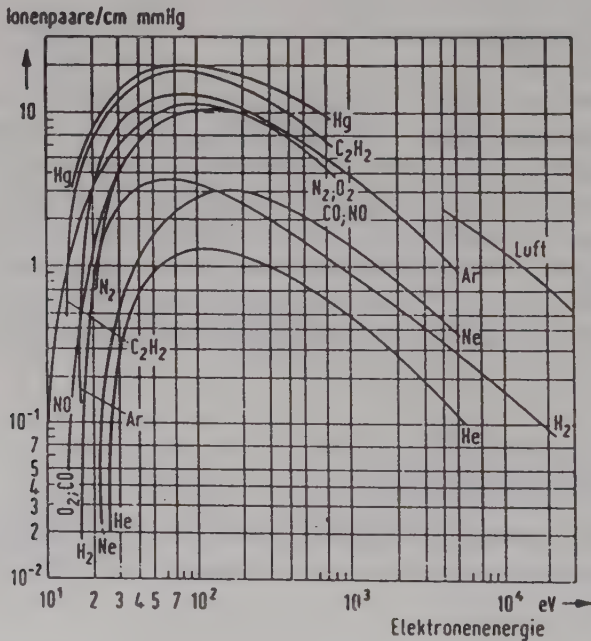


Abb. 3-02: Die Erzeugung von Ionen durch Elektronenstoß in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. (Aus: KIENITZ, 1968).

lenmagnet auf Heliummessungen optimiert ist, muß insbesondere bei Neommessungen darauf geachtet werden, daß die Bewegung von ferromagnetischen Materialien in seiner Nähe den Meßwert um bis zu 10 % verändern kann.

Zur Stabilisierung des Magnetfeldes des Ablenkmagneten (Field Magnet) kann das Signal einer Hallsonde oder die Stärke des felderzeugenden Stromes herangezogen werden. Hierbei erwies sich die Regelung der Stromstärke als günstiger, da die Hallsonde nicht thermisch stabilisiert und im Magnetfeld nur locker fixierbar war. Die mit der Verwendung dieser Regelgröße verbundenen Remanenzprobleme bei größeren Magnetfeldänderungen, die zu ungenügenden Reproduzierbarkeiten bei der Signalabtastung führten, wurden durch eine Computersteuerung der Beschleunigungsspannung kompensiert.

Das Ausblenden eines auf den SEV treffenden Ionenstrahles wird mittels einer Gegenspannung von etwa 1 kV ermöglicht. Diese Sicherungseinrichtung wurde computergesteuert ausgebaut und setzt nun bei größeren Änderungen des Magnetfeldes und bei  $^{20}\text{Ne}$ -Messungen ein. Der SEV selbst wird im Stromintegrationsmodus mit einer Spannung von 3 kV betrieben. Die Ionen-Beschleunigungsspannung wurde im Kompromiß zwischen der Vermeidung von Memory-Effekten durch Ionenimplantationen in das Halbleitermaterial und einer möglichst hohen Sekundärelektronenrate der  $^3\text{He}$ -Ionen eingestellt. Sie läßt leider für die verwendeten Meßgase keine Diskriminierung der Impulshöhen von Rausch- und Signalimpulsen zu (Abb. 3-03). Aus den bisherigen Erfahrungen im Meßbetrieb ist die Zählmethode (pulse-counting) auch nur bei sehr niedrigen Heliumgehalten erwägenswert (z.B. bei  $^3\text{He}$ -Bestimmungen aus dem zerfallenen  $^3\text{H}$  in bereits entgasten und damit  $^4\text{He}$ -freien Wasserproben), da sonst der vom  $^4\text{He}$  generierte Untergrund bereits über hundert Impulse pro Sekunde erzeugt. Das Stromsignal des SEVs wird über einen schnellen Vorverstärker einem Integrator zugeführt, dessen Wertesummen für definierte Intervalle (wählbar: 0.2, 1 und 5 s) vom Computer abgefragt werden. Der

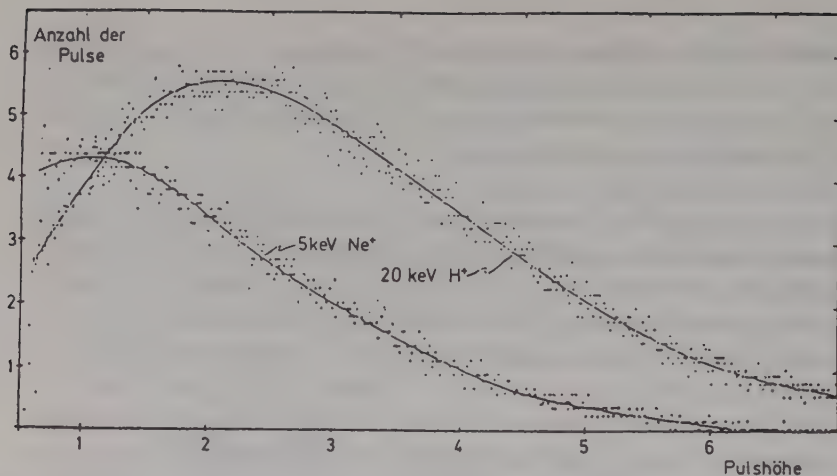


Abb. 3-03: Das Pulshöhenspektrum von Neon- und Wasserstoffionen in einem Johnston MM-1-SEV mit einer Arbeitsspannung von 2.8 kV. Während sich für die 20 keV-Ionen noch ein Schwellenwert für den Rauschuntergrund finden läßt, ist dies für die 5 keV-Ne<sup>+</sup>-Ionen nicht mehr möglich. Noch viel weniger kann daher bei der im Massenspektrometer verwendeten Beschleunigungsspannung von 3 kV ein Schwellenwert für den Rauschuntergrund am SEV bestimmt werden. Die Einheiten der Achsen sind willkürlich.

(Aus: JOHNSTON LAB)

Meßstrom des Faraday-Cups wird nach einer Impedanzwandlung ohne Vorverstärkung direkt von einem zweiten Integrator registriert.

### 3.2.4 Meßtechnische Eigenschaften

Im folgenden werden die Eigenschaften des Massenspektrometers diskutiert, die für die Durchführbarkeit und Genauigkeit der Helium- und Neonisotopenmessungen von entscheidender Bedeutung sind.

### 3.2.4.1 Die Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit des Massenspektrometers beträgt für beide Heliumisotope etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  A/hPa, im Falle von  $^{20}\text{Ne}$  liegt sie etwas höher. Der Unterschied kann mit den verschiedenen Ionisierungsausbeuten (Abb. 3-02) erklärt werden.

### 3.2.4.2 Der Untergrund

Das  $^3\text{He}^+$ -Signal wird auf einem Untergrund gestreuter Ionen gemessen, die im wesentlichen den in ihren Massenzahlen nahen  $^1\text{H}^2\text{H}^+$ - und  $^1\text{H}_3^+$ -Ionenströmen (Abb. 3-04) und dem in seiner Massenzahl vergleichsweise weiter entfernten  $^4\text{He}^+$ -Ionenstrom entstammen. Während die gestreuten  $^4\text{He}^+$ -Ionen bei Luftstandardmessungen etwas unter 0.5 % zum  $^3\text{He}^+$ -Signal beitragen, hängt der Anteil der Wasser-

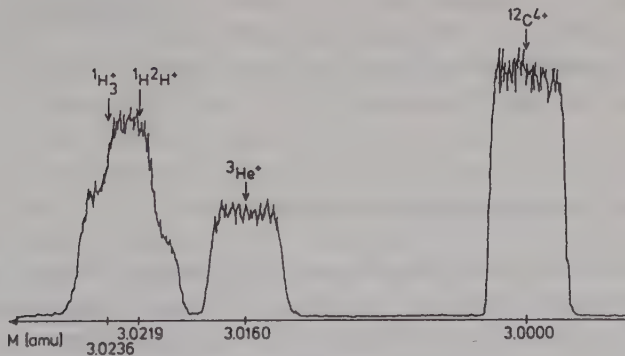


Abb. 3-04: Massenspektrum im Bereich des  $^3\text{He}^+$ -Signals, aufgenommen mit einem Scan des Magnetfeldes am SEV. Die Lage und Höhe der  $^1\text{H}^2\text{H}^+$ - und  $^1\text{H}_3^+$ -Signale kann aus den Schultern in den Peakflanken konstruiert werden.

stoffmolekül-Ionen vom Betriebszustand des Massenspektrometers ab: So besteht kurz nach einem Öffnen, z.B. zum Zwecke des Heizfadenwechsels, ein relativ hoher Wasserstoffpartialdruck im Restgas, der erst im Verlauf mehrerer Wochen durch die Getterpumpen auf einen Gleichgewichtswert gebracht wird; als Folge übertrifft das  ${}^1\text{H}_2\text{H}^+ - {}^1\text{H}_3^+$ -Signal anfangs das  ${}^3\text{He}^+$ -Signal um ein bis zwei Größenordnungen, um dann auf etwa gleiche Intensität abzusinken.

Das  ${}^4\text{He}^+$ -Signal ( $M = 4.0026$  amu) des Faraday-Cups beinhaltet zusätzlich ein  ${}^{12}\text{C}^{3+}$ - und ein  ${}^{16}\text{O}^{4+}$ -Signal ( $M = 4.0000$  amu bzw.  $M = 3.9987$  amu). Gemäß dem niedrigen Restgasniveau macht der Anteil dieser Fremdionen bei typischen  ${}^4\text{He}$ -Mengen jedoch weniger als ein Promille des Meßwertes aus.

Für  ${}^{20}\text{Ne}$  kommt als Untergrund-Produzent hauptsächlich das andere Neonisotop  ${}^{22}\text{Ne}$  in Frage. Die beiden Isotope stehen jedoch in der Hydrosphäre in einem bis in den Prozentbereich konstanten Isotopenverhältnis, wobei der  ${}^{20}\text{Ne}$ -Anteil rund 90 % beträgt. Die Beiträge, die noch von  ${}^{40}\text{Ar}^{2+}$ - und  ${}^1\text{H}_2^{18}\text{O}^+$ -Ionen des Restgases geliefert werden, sind dagegen vernachlässigbar.

### 3.2.4.3 Das Auflösungsvermögen

Der Spektralapparat des Massenspektrometers ist für ein Massen-Auflösungsvermögen von mehr als  $M/\Delta M = 2000$  ausgelegt. Die Separation des  ${}^3\text{He}^+$ -Signals ( $M = 3.0160$  amu) vom  ${}^1\text{H}_2\text{H}^+$ - ( $M = 3.0219$  amu) und  ${}^1\text{H}_3^+$ -Signal ( $M = 3.0236$  amu) erfordert Werte von  $M/\Delta M \geq 510$ , wobei der genaue Wert eine Funktion des Verhältnisses der Plateauhöhen ist. Je nach Wasserstoff-Untergrund muß daher die Breite des Austrittsspalt vor dem SEV und mit ihr das Auflösungsvermögen mit einem Mikrometerschrauben-Mechanismus optimiert wer-

den. Abb. 3-04 zeigt einen Scan der Beschleunigungsspannung aus dem Bereich des  $^3\text{He}^+$ -Signals am SEV. Das hierzu eingestellte Massenauflösungsvermögen liegt bei etwa 600 (10%-Tal-Kriterium).

#### 3.2.4.4 Die Nachweisgrenze

Der hauptsächlich von gestreuten  $^4\text{He}^+$ -Ionen gebildete Untergrund im SEV ist bei einer 535  $\mu\text{l}$ -Luftstandardmessung mit einer  $2\sigma$ -Abweichung von 20 % auf knapp 0.5 % des  $^3\text{He}$ -Meßwertes bestimmbar. Bei gleichbleibender  $^4\text{He}$ -Menge liegt damit die Nachweisgrenze im  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis bei  $1 \cdot 10^{-9}$ . Dies konnte durch die Messung der Gasprobe eines Grundwassers aus dem Stripa-Granit bestätigt werden, bei der ein Heliumisotopenverhältnis von  $5.1 \cdot 10^{-9}$  mit einem Meßfehler von 12 % (1 $\sigma$ -Kriterium) nachweisbar war.

#### 3.2.4.5 Die Linearität

Konkurrenzeffekte in der Ionenquelle, Ionen-Ionen-Wechselwirkungen (Coulombkräfte) und Stoßvorgänge der Ionen des Teilchenstrahls mit neutralen Teilchen wachsen nichtlinear mit dem Druck im Massenspektrometer an. Die Abhängigkeiten der Meßsignale von den zu messenden He- bzw. Ne-Isotopenmengen zeigen die Abb. 3-05 bis 3-07. Aufgrund dieser Nichtlinearitäten und wegen der stark verminderten Empfindlichkeiten bei gemeinsamem Einlaß von Helium und Neon in das Massenspektrometer mußte die in Abschn. 3.3.3 beschriebene Trennung beider Anteile vor dem Einlaß durchgeführt werden.

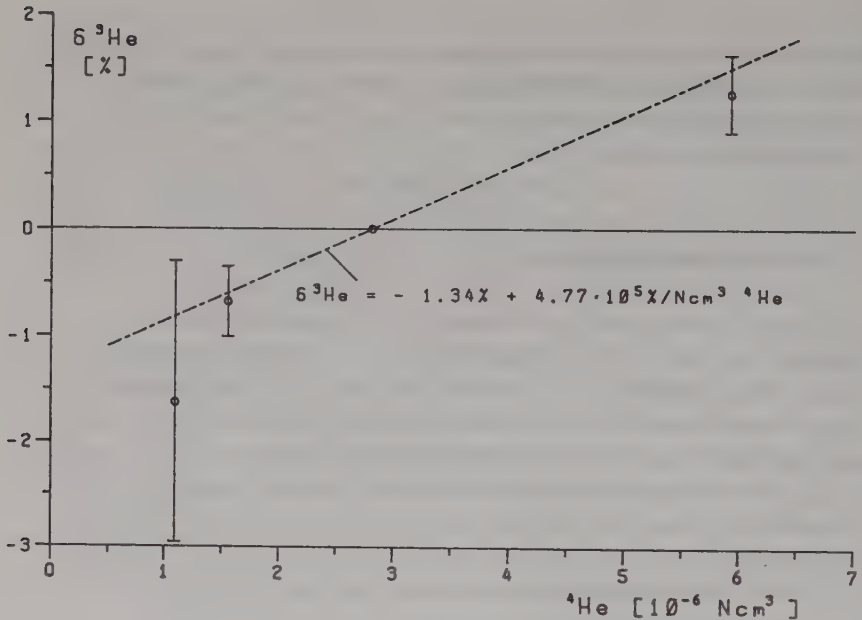


Abb. 3-05: Isotopendiskriminierung von  $^3\text{He}$  bei verschiedenen Heliumgehalten im Massenspektrometer. Als Maß dient der  $^3\text{He}$ -Exzeß  $\delta^3\text{He}$ ; das Standardvolumen von 0.5 ml (entsprechend  $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ Ncm}^3\ ^4\text{He}$ ) wurde als Bezugspunkt gewählt.

### 3.2.5 Zum Meßablauf

Zehrungseffekte im Massenspektrometer haben eine Zeitabhängigkeit der Meßwerte zur Folge. Um diese in den Griff zu bekommen, werden die Meßabläufe mit Hilfe des Tischcomputers terminiert, wobei jeweils das Öffnen des Einlaßventils zum Massenspektrometer den Zeitnullpunkt darstellt. Eine Probenmessung untergliedert sich in die Messung der Heliumisotopengehalte und die Messung von  $^{20}\text{Ne}$ . Die Optimierung der Massenspektrometer-Justierung auf die Heliummessung macht für beide Messungen verschiedene Verfahren zur Meßwertbestimmung

erforderlich. Der Ablauf der Heliumisotopenmessung beruht auf einem Meßprogramm nach FUCHS (1984).

### 3.2.5.1 Die Messung der Heliumisotope

Die Zeitkonstante des Einströmvorgangs für das Meßgas liegt bei 6 s, d.h. daß bereits 1.5 min nach Öffnen des Einlaßventils 99.99 % der Heliummenge eingeströmt sind. Dabei tritt

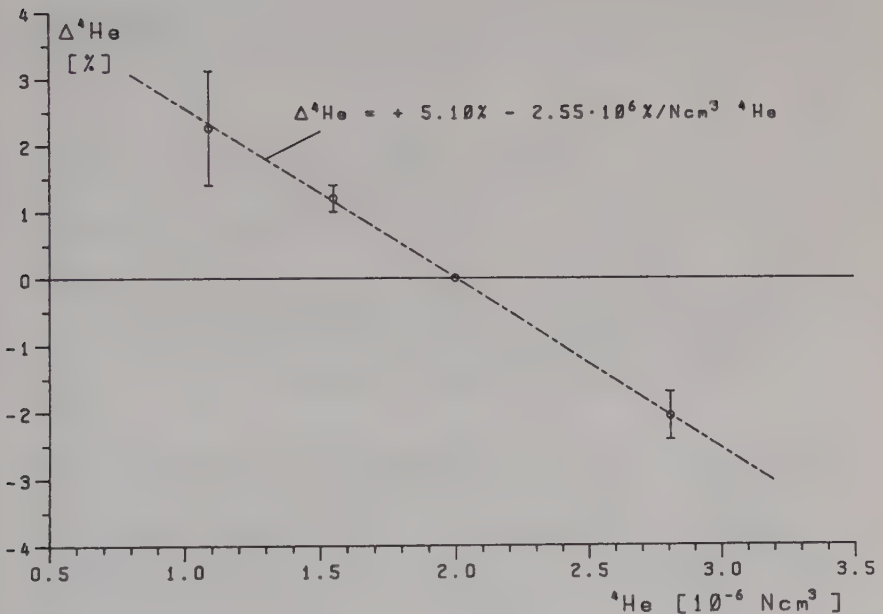


Abb. 3-06: Mengendiskriminierung für  $^4\text{He}$  bei verschiedenen Proben-  
volumina, bezogen auf den typischen Löslichkeitsgehalt  
von Wasserproben ( $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ncm}^3 \cdot ^4\text{He}$ ). Der Überschuß  $\Delta^4\text{He}$   
wurde aus dem Verhältnis des Meßwertes zu dem sich aus dem  
Probenvolumen ergebenden Sollwert ermittelt.

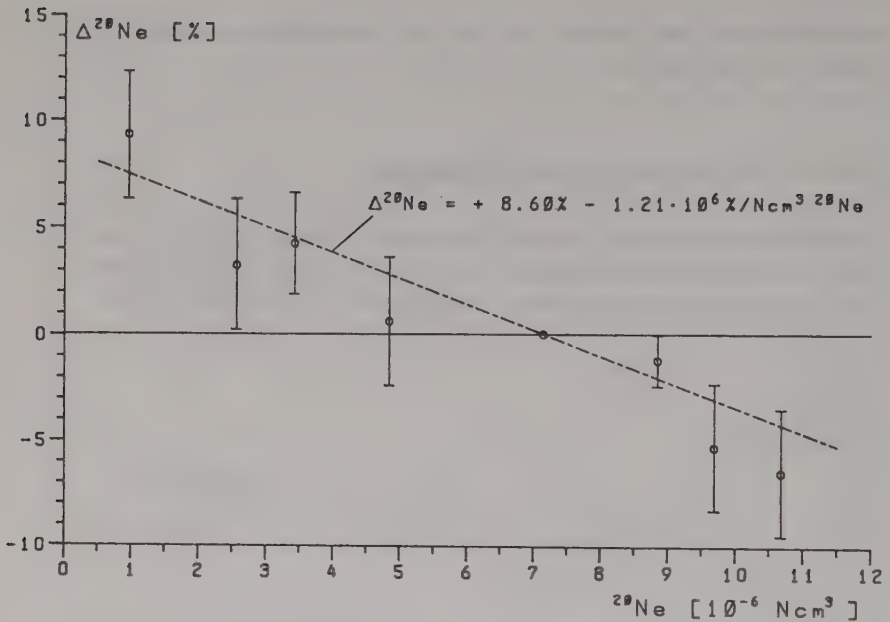


Abb. 3-07: Mengendiskriminierung für  $^{20}\text{Ne}$  bei verschiedenen Proben-  
volumina. Die Wahl des Bezugspunktes und die Bestimmung  
des  $^{20}\text{Ne}$ -Überschusses erfolgte analog zu Abb. 3-06.

keine meßbare Isotopendiskriminierung auf. Während des Einströmens wird die Einstellung des Spektralapparates und der Ionenoptik auf die Peakmitte des  $^3\text{He}^+$ -Signals vorgenommen. Das ausgebildete Plateau der SEV- und Faraday-Cup-Signale (siehe Abb. 3-04) gestattet reproduzierbare, alternierende Signal- und Untergrund-Integrationen. Bei einer Integrationszeit von 450 s und einem  $^3\text{He}^+$ -Ionenstrom von 1000 #/s beträgt der Mindestfehler der  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnismessung aufgrund der Ionenstatistik 1.5 ‰, die entsprechende Schranke für die statistische  $^4\text{He}$ -Meßgenauigkeit liegt bei  $1 \cdot 10^{-4} \%$ .

### 3.2.5.2 Die Messung von $^{20}\text{Ne}$

Die Beobachtung der Einstellung des  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ -Massenverhältnisses und des  $^{20}\text{Ne}^+$ -Peaks ergaben Zeitkonstanten um 14 s für den Einströmvorgang von  $^{20}\text{Ne}$ . Die Einlaßzeit mußte damit auf 3 min ausgedehnt werden, um mehr als 99.9 % des Meßgases in das Massenspektrometer zu erhalten. Während dieser Zeitspanne wird das Massenspektrometer auf die  $^{20}\text{Ne}$ -Messung umgestellt. Eine für das  $^{20}\text{Ne}^+$ -Signal typische Peakform zeigt Abb. 3-08. Restgasanalysen wiesen die Unregelmäßigkeiten der Peakform als Justierungseffekt und nicht durch eventuelle andere Peakkomponenten wie z.B.

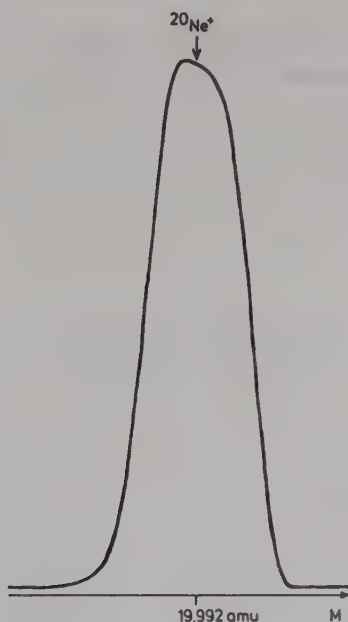


Abb. 3-08: Typisches  $^{20}\text{Ne}^+$ -Signal eines 0.5 ml-Luftstandards, aufgenommen mit einem Scan des Magnetfeldes.

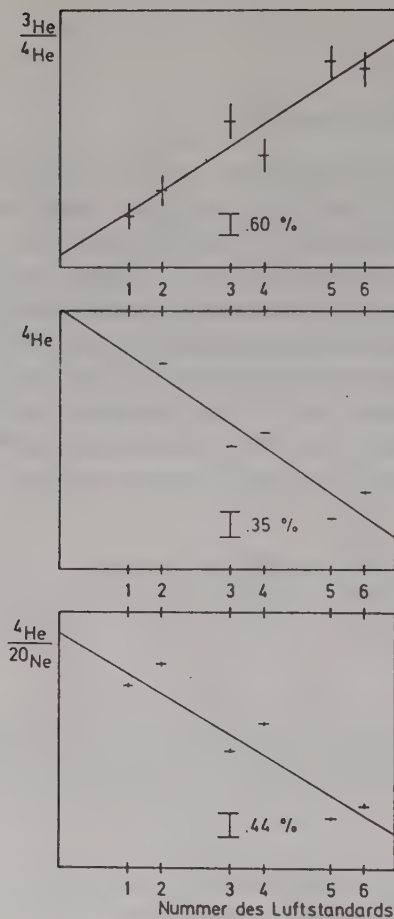


Abb. 3-09: Meßwerte von Standardmessungen im Verlaufe eines Meßtages (31.7.1985). Die senkrechten Balken der einzelnen Meßpunkte geben den Fehler der jeweiligen Einzelmessung an, der Fehlerbalken mit der dazugehörigen Prozentangabe dagegen die 1 $\sigma$ -Abweichung der Meßwerte vom Regressionspolynom. In den beiden größeren Lücken zwischen den Standardwerten fanden die Probenmessungen statt.

$^{40}\text{Ar}^{2+}$  oder  $^1\text{H}^{18}\text{O}^+$  hervorgerufen aus. Auf eine Optimierung des  $^{20}\text{Ne}^+$ -Signals mußte verzichtet werden, da sie im allgemeinen mit der Verschlechterung der Helium-Signale einhergeht. Der  $^{20}\text{Ne}^+$ -Meßwert wird ermittelt, indem ein Scan der Beschleunigungsspannung über den Peak gefahren wird und aus dem Maximalwert und der Halbwertsbreite des Peaks die Fläche unter dem Kurvenverlauf angenähert bestimmt wird. Nichtlineare Näherungsfehler gehen in die Nichtlinearität des gesamten Meßsystems ein (Abb. 3-07). Mit 18 solchen Integrationen kann der  $^{20}\text{Ne}^+$ -Gehalt mit einem Fehler von etwa 0.03 % gemessen werden.

### 3.2.5.3 Zur Reproduzierbarkeit

Die Meßergebnisse für gleichbleibende Gasmengen driften innerhalb eines Meßtages um 1 % vom Meßwert und mehr. Typische, mit einem Luftvolumen von etwa 0.5 ml aufgenommene Tagesverläufe zeigt Abb. 3-09. Um diese Driften zu berücksichtigen, wurden zwischen den Proben regelmäßig Standardmessungen durchgeführt. Deren Meßwerte werden von einem Auswertprogramm (FUCHS, 1984) gefittet, das unter Anwendung statistischer Testverfahren eine Regression der Meßwerte bis hin zum Polynom 3.Ordnung erlaubt. Der damit bestimmte Reproduzierbarkeitsfehler für den Meßtag ist ebenfalls aus Abb. 3-09 ersichtlich (1 $\sigma$ -Kriterium). Er erreicht für die Isotopenverhältnis-Messungen Werte bis hin zu 0.2 %, für die Absolutwert-Messungen liegt er meist bei 0.5 %.

### 3.3 Präparation der Meßgase

Der Aufbau des präparativen Teils der Meßapparatur ist in Abb. 3-10 schematisch dargestellt und wird im folgenden funktionsmäßig erläutert.

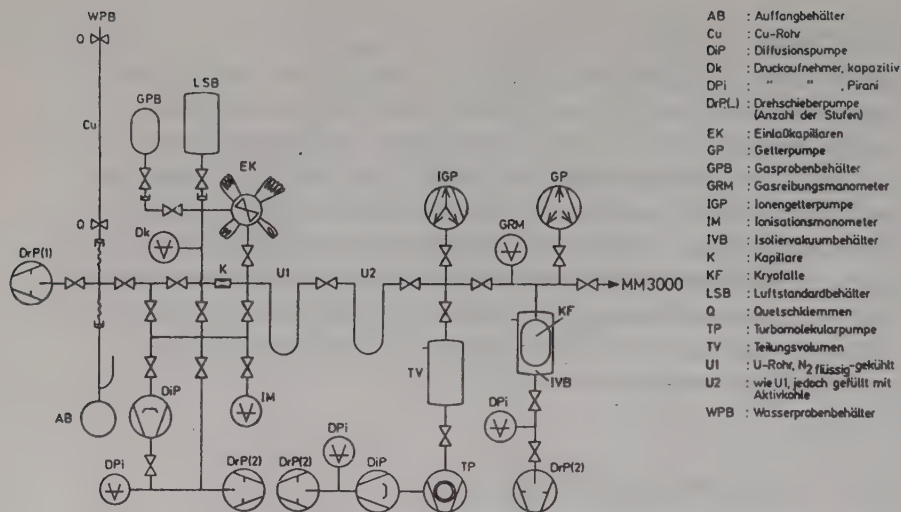


Abb. 3-10: Schematische Darstellung des präparativen Teils der Meßapparatur.

### 3.3.1 Zur Handhabung der Wasserproben

Die mit einem speziellen Verfahren entnommenen Wasserproben werden im Labor "on line" entgast, d.h. die Probengase werden von störenden Fremdgasen abgetrennt und ohne Zwischenlagerung im Massenspektrometer gemessen.

#### 3.3.1.1 Entnahme und Lagerung

Um keine Verfälschungen des Heliumabsolutgehaltes und -isotopenverhältnisses im Probenwasser zu erhalten, werden folgende Maßnahmen hinsichtlich Probenbehälter und -entnahme getroffen: Die Probenbehälter (WEISS, 1968; WAHL, 1982) bestehen

aus heliumdichtem Cu-Rohr ( $\varnothing$  10 mm), das in einem durch eine Halterung definierten Abstand ( $\hat{=}$  Volumen von 40 ml) mit zwei speziellen Abklemmwerkzeugen versehen ist. Die Probennahme erfolgt durch die praktisch heliumdichte (FUCHS, 1984) Quetschung des Cu-Rohres mit Hilfe der beiden Werkzeuge, wenn das Probenwasser mit Überdruck eingefüllt ist. Die Höhe des erforderlichen Überdruckes richtet sich nach dem Gasgehalt des Probenwassers und beträgt meist über 1 bar. Der Vorgang der Probennahme ist in RUDOLPH (1981) skizziert. Die dort als besonders problematisch erachteten, eventuellen Probenkontaminationen durch Lufteinschlüsse (z.B. an den Kupferrohr-Wandungen hängengebliebene Luftbläschen) lassen sich aus den <sup>20</sup>Ne-Gehalten erkennen und rechnerisch korrigieren.

### 3.3.1.2 Die Entgasung

Zur Entgasung werden die Probenbehälter Cu (Abb.3-10) vakuumseitig geöffnet, wobei sofort ein großer Teil der Probengase beim Versprühen des Probenwassers in den Auffangbehälter AB über die Quetschverbindung hinweg freigesetzt wird. Die restliche Entgasung wird durch Schütteln des Auffangbehälters und der damit verbundenen Oberflächenerneuerung des Probenwassers unterstützt. Der entstehende Wasserdampf strömt zu dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten U-Rohr U1. Dieser von der Kapillare K regulierte Dampfstrahl transportiert die Probengase in das hinter dem U-Rohr U1 befindliche Volumen. Diese Entgasung erstreckt sich über mindestens fünf Minuten, währenddessen über die Kapillare K (Durchmesser  $d = 0.25$  mm, Länge  $l = 3.5$  mm) etwa zwei Gramm Wasserdampf strömen, die den Entgasungsraum 150- bis 200mal spülen. Die Rückdiffusion der Probengase ist aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten in der Kapillare (einige  $10^4$  cm/s) von untergeordneter Bedeutung. Um eine Verstopfung der Kapillare (durch Ablagerungen extrem mineralhaltiger Wässer oder einfach durch einen großen Tropfen) zu vermeiden und um Probengase im Pro-

benbehälter zu mobilisieren werden das Kupferrohr wie auch die Kapillare während des Entgasungsvorgangs erhitzt.

Zur Abschätzung der Effizienz der Entgasung können Meßergebnisse herangezogen werden, die im Rahmen einer limnologischen Untersuchung des Weißensees in Kärnten aus einem Tiefenprofil von Wasserproben gewonnen wurden (Abb. 3-11). Die Dynamik des Sees läßt für Tiefen größer als 20 m einen gleichmäßigen Anstieg des  $^4\text{He}$ -Gehalts durch Diffusion aus Bodenschichten erwarten. Aus den Schwankungen der Meßwerte um die angegebene lineare Beziehung kann für die Entgasung eine Effizienz von  $(98.7 \pm 1.3) \%$  gefolgert werden. In Tab. 3.2 sind Literaturwerte für die Effizienz ähnlicher Entgasungsanordnungen für Wasserproben aufgeführt.

| Literatur      | Effizienz [%]  | Entgasungsanordnung |
|----------------|----------------|---------------------|
| FISCHER (1980) | > 99.98        | on line             |
| JENKINS (1981) | > 99.8         | off line            |
| FUCHS (1984)   | 98.5 $\pm$ 1   | off line            |
| diese Arbeit   | 98.7 $\pm$ 1.3 | on line             |

Tab. 3.2: Vergleich der Effizienz von Entgasungsanordnungen für Wasserproben

### 3.3.2 Zur Handhabung der Gasproben und Luftstandards

#### 3.3.2.1 Einlaß in die Meßapparatur

Nach dem Öffnen des Gas-Vorratsbehälters wird mit einem piezokeramischen Aufnehmer der Druck gemessen, unter dem sich das in eines der vier zur Auswahl stehenden Kapillarvolumina eingelassene Gas befindet. Durch einen Drehmechanismus wird dieses Volumen von der Vorratsbehälterseite getrennt und zum Einlaßsystem hin geöffnet. Da keine Abtrennung von großen

Wasserdampfmengen erforderlich ist, findet dieser Einlaß direkt vor der U-Rohr-Kühlfalle U1 statt.

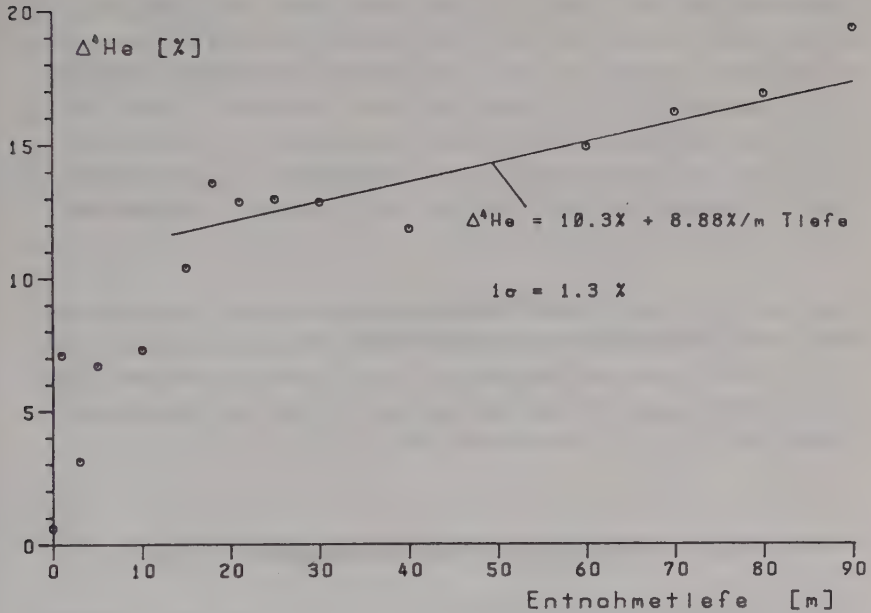


Abb. 3-11: Der Verlauf des  $^4\text{He}$ -Überschusses  $\Delta^4\text{He}$  bei einem Tiefenprofil des Weißensees (Kärnten; die Probennahme fand am 8.11.1984 statt) als Indikator für die Effizienz der Wasserprobenentgasung. Die Sprungschicht, die das Wasser mit Oberflächenkontakt vom darunter befindlichen Hypolimnion trennt, ist etwa bei 15 m gelegen. Die eingezeichnete Gerade stellt die lineare Regression der Werte ab 15 m Tiefe dar. Angegeben ist ebenfalls der Betrag des Schwankungsbereiches um diese Gerade ( $1\sigma$ -Kriterium). Der Bezugswert für den  $^4\text{He}$ -Überschuß resultiert hier aus der in der jeweiligen Tiefe bestimmten Temperatur.

### 3.3.2.2 Der Fehler des eingelassenen Gasvolumens

Der Druckaufnehmer wurde mit einem Präzisionsdruckmeßgerät (MKS Baratron Typ 220) mit einer Genauigkeit von  $< 0.5 \%$  geeicht. Die Volumina der vier Kapillaren wurden gravimetrisch zu  $535.5 \mu\text{l}$ ,  $295.0 \mu\text{l}$ ,  $207.0 \mu\text{l}$  (Standardabweichung jeweils  $\pm 1 \mu\text{l}$ ) und  $84.0 \mu\text{l}$  ( $\pm 3.5 \mu\text{l}$ ) bestimmt. Die vierte Kapillare fand ihrer kleinen Ausmaße wegen im Meßbetrieb keine Anwendung. Wie aus Tab. 3.1, Spalte 4 hervorgeht, ist das größte Kapillarvolumen am besten an die zu erwartenden Gas-Mindestmengen in Wasserproben angepaßt.

Zur Kontrolle des Temperaturgradienten zwischen Vorratsbehälter und Einlaßkapillare, der  $1 \%$  erreichen kann, wurde im Kapillaren-Bereich ein Thermometer installiert. Unter den gegebenen Bedingungen dürfte der Fehler für das auf Standardbedingungen normierte Gasvolumen weniger als  $0.7 \%$  betragen.

### 3.3.3 Zur Reindarstellung von Helium und Neon

#### 3.3.3.1 Funktionsweise

In der U-Rohr-Kühlfalle U1 (Abb. 3-10) werden die Gasanteile mit hohem Kondensationspunkt wie Wasserdampf und  $\text{CO}_2$  ausgefroren. Das U-Rohr U2 ist mit Aktivkohle gefüllt, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs Permanentgase wie  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und Argon quantitativ adsorbiert. Zur Separation der übrigbleibenden Fraktionen, im wesentlichen Helium und Neon, wird die mit einem Heliumkreislauf betriebene Kryofalle KF verwendet, in der Aktivkohle auf unter  $10 \text{ K}$  abgekühlt werden kann. In diesem Temperaturbereich werden beide Gasarten quantitativ adsorbiert, können jedoch beim Aufheizen in verschiedenen Temperaturbereichen wieder freigesetzt werden (Abb. 3-12).

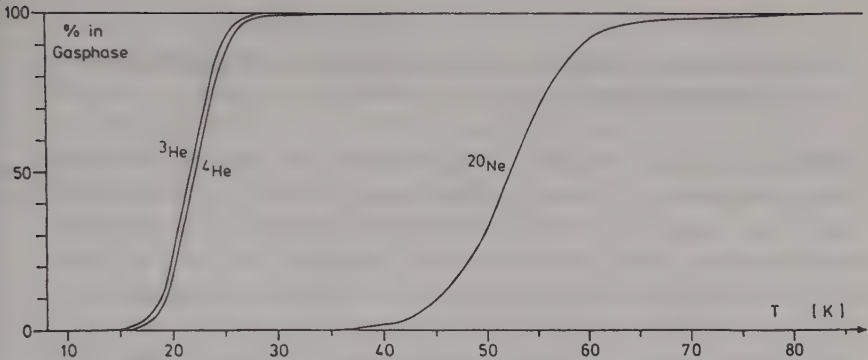


Abb. 3-12: Das Adsorptionsverhalten der Kryofalle für die zu untersuchenden Isotope in Abhängigkeit von der Temperatur in der Kryofalle.

### 3.3.3.2 Die Kapazität der Kryofalle

Mittels eines zehrungsfreien Druckmeßsystems (Gasreibungsmannometer) werden die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge in der Kryofalle über einen Bereich von 1 hPa bis hinunter zu einigen  $10^{-6}$  hPa verfolgt. Es ergab sich, daß während der Adsorption bei Temperaturen von 8 bis 10 K merkliche Gleichgewichtsdruckwerte erst bei den größten zu erwartenden Heliummengen ( $> 0.1 \text{ Ncm}^3 \text{ } ^4\text{He}$ ) beobachtet werden können. Der Mengenfehler, der aus den im Zuleitungsrohr verbleibenden Heliummengen entsteht, ist in der Größenordnung von Luftstandardmengen ( $\approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ Ncm}^3 \text{ } ^4\text{He}$ ) und damit weit unterhalb des Meßfehlers.

### 3.3.4 Mengenanpassung der Meßgase an die Erfordernisse des Massenspektrometers

Übersteigt der im Verlauf des Aufheizens der Kryofalle desorbierte Heliumanteil deutlich den durch die Nichtlinearitätskorrektur (Abb. 3-06) erfaßten Bereich, so muß diese Heliummenge mittels einer Volumenteilung reduziert werden. Als Maß wird hierfür der Druck im Bereich der Kryofalle während der Desorptionsphase herangezogen, für den als Sollwert der vom Heliumgehalt des Luftstandards erzeugte Druckwert (etwa  $5 \cdot 10^{-5}$  hPa für das 0.5 ml Kapillarvolumen) gilt. Die Charakteristik der Volumenteilung für verschiedene Ausgangsdruckwerte bei einer Temperatur der Kryofalle von 35 K zeigt Abb. 3-13. Der zu höheren Druckwerten hin sinkende Teilungsfaktor ist nicht mit einer vollständigen Sättigung der Aktivkohle erklärbar, da die Heliummengen in der Kryofalle bei einer Temperatur von 9 K mit Gleichgewichtsdruckwerten unter  $1 \cdot 10^{-5}$  hPa adsorbiert sind. Zudem wäre im Sättigungsbereich ein maximaler Teilungsfaktor zu erwarten, da bei der Volumenteilung dann keine zusätzlichen Heliummengen durch Desorption frei werden und zum Gasdruck beitragen können. Die Kurve in Abb. 3-13 basiert demzufolge auf einer Adsorptionsisotherme, die in dem untersuchten Druckintervall eine zunehmende Steigung aufweist. Der Verlauf der Adsorptionsisotherme für niedrigere Druckwerte geht in die Nichtlinearität des Massenspektrometers für Heliummessungen ein, da der Einlaßvorgang ebenso als Volumenteilung angesehen werden kann. Die größere Steigung der Nichtlinearitätskenngeraden für  $^4\text{He}$  (Abb. 3-06) gegenüber der für  $^{20}\text{Ne}$  (Abb. 3-07) deutet auf ein Ende des sich in Abb. 3-13 im niedrigen Druckbereich abzeichnenden Plateaus hin.

Der Neongehalt wird durch eine Volumenteilung bei einer Temperatur in der Kryofalle von 35 K zu weniger als ein Prozent verringert. Wenn am Probengas nur eine einzige Volumenteilung durchgeführt wird, kann somit eine  $^{20}\text{Ne}$ -Korrektur unterbleiben.

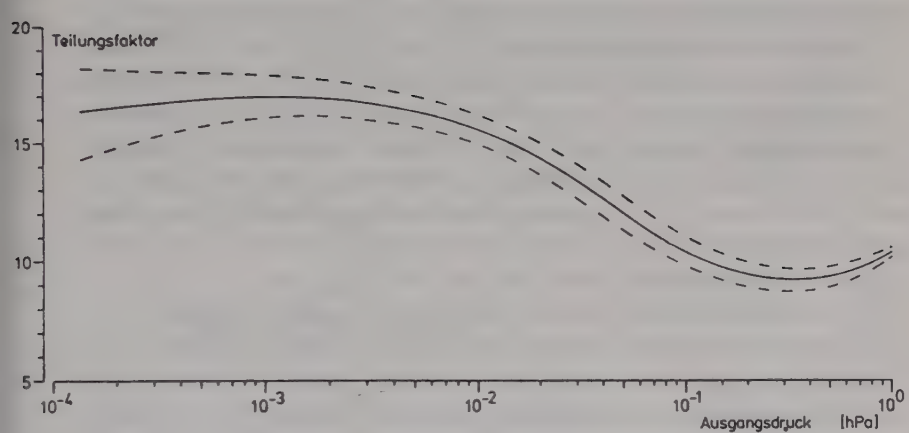


Abb. 3-13: Der Teilungsfaktor des Systems Kryofalle-Teilungsvolumen bei verschiedenen Ausgangsdruckwerten für Helium bei einer Temperatur der Kryofalle von 35 K. Er ergibt sich aus dem Verhältnis von Ausgangsdruck zu Enddruck im Verlaufe einer Volumenteilung. Gestrichelt ist der Schwankungsbereich ( $1\sigma$ -Kriterium) eingezeichnet.

#### 4. Methodisches zur Datierung von Grundwasser mittels Heliumisotopenmessungen

Nach Abschnitt 2.4.4 basiert die  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethode auf dem Anteil  $c_{^3\text{He}}^{\text{BT}}$  des zu  $^3\text{He}$  zerfallenen  $^3\text{H}$  vom Bombenpeak; zur Helium-Uran/Thorium-Datierung (Abschn. 2.4.3) wird hingegen das im Gestein des Grundwasserleiters produzierte und ins Grundwasser abgegebene  $c_{^4\text{He}}^{\text{GWL}}$  herangezogen, welches über das ebenfalls erzeugte  $c_{^3\text{He}}^{\text{GWL}}$  und damit über das Heliumisotopenverhältnis  $R_{3/4}^{\text{GWL}} := c_{^3\text{He}}^{\text{GWL}}/c_{^4\text{He}}^{\text{GWL}}$  identifizierbar ist. Die dem Erdmantel entstammenden Heliumanteile wurden bisher nur in der Nähe von Kontaktstellen in Form tiefgreifender Bruchzonen im Grundwasser nachgewiesen (HOOKER et al., 1985) und sollen daher im folgenden keine weitere Berücksichtigung finden. Im Gegensatz dazu können jedoch die aus der unterhalb des Grundwasserleiters befindlichen Erdkruste diffundierenden Heliummengen für  $c_{^3\text{He}}^{\text{Kr}}$  und  $c_{^4\text{He}}^{\text{Kr}}$  zum dominierenden Bestandteil des gesamten Heliums einer Grundwasserprobe werden. Bei weniger durch diesen Heliumflux aus der Erdkruste beeinflussten, jüngeren Grundwässern kann die Heliumisotopeninformation trotzdem durch die Heliumanteile eingepreßter Luft ("excess air")  $c_{^3\text{He}}^{\text{Air}}$  und  $c_{^4\text{He}}^{\text{Air}}$  überlagert werden. Zusätzlich treten stets noch die Gehalte  $c_{^3\text{He}}^{\text{eq}}$  und  $c_{^4\text{He}}^{\text{eq}}$  im Grundwasser auf, die sich aus der Lösung atmosphärischen Heliums an den Kontaktstellen Atmosphäre/Hydrosphäre ergeben.

Das in einer Grundwasserprobe enthaltene Helium  $c_{^3\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}$  bzw.  $c_{^4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}$  setzt sich somit aus den folgenden genannten Anteilen zusammen:

$$c_{^3\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} = c_{^3\text{He}}^{\text{eq}} + c_{^3\text{He}}^{\text{Air}} + c_{^3\text{He}}^{\text{Kr}} + c_{^3\text{He}}^{\text{GWL}} + c_{^3\text{He}}^{\text{BT}} \quad (\text{Gl. 4.01}),$$

$$c_{^4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} = c_{^4\text{He}}^{\text{eq}} + c_{^4\text{He}}^{\text{Air}} + c_{^4\text{He}}^{\text{Kr}} + c_{^4\text{He}}^{\text{GWL}} \quad (\text{Gl. 4.02}).$$

Die Werte für  $c_{3\text{He}}^{\text{eq}}$  und  $c_{4\text{He}}^{\text{eq}}$ , die bei der Bestimmung der datierungsrelevanten Heliumanteile berücksichtigt werden müssen, können dem Datenmaterial von WEISS (1971) und BENSON & KRAUSE (1980) entnommen werden. Als Parameter werden im folgenden eine durchschnittliche Infiltrationstemperatur von  $\vartheta = 8 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und der barometrisch um die Höhe des Einzugsgebietes gegenüber Normalnull korrigierte Luftdruck verwendet.

Die der altersmäßigen Interpretation dienenden Anteil-Terme müssen von den übrigen Beiträgen separiert und auf mögliche diffusive Einwirkungen hin überprüft werden. Die in diesem Zusammenhang auftretenden Fehler für die Altersaussage bestimmen gemeinsam mit denen, die aus dem Näherungscharakter des hydrologischen Modells und dem apparativen Meßfehler resultieren, die Grenzen für die Grundwasserdatierung mit Hilfe von Messungen der Heliumisotopengehalte.

#### 4.1 Zum Einfluß von excess air

Ursachen für Gasgehalte atmosphärischer Zusammensetzung im Grundwasser, die über die Löslichkeit an der Atmosphäre hinausgehen (excess air), sind

- Luftblasen, die im Verlauf der Grundwasserneubildung mitgerissen und unter dem erhöhten hydrostatischen Druck im Grundwasserleiter gelöst werden, und
- Schwankungen des Grundwasserspiegels, durch die Lufteinschlüsse im darüber befindlichen Kapillarsaum unter erhöhtem Druck gelöst werden.

Die damit eingepreßten Heliummengen  $c_{3\text{He}}^{\text{Air}}$  und  $c_{4\text{He}}^{\text{Air}}$  liegen vom Umfang her im allgemeinen unter denen, die sich im atmosphärischen Kontakt bereits gelöst haben ( $c_{3\text{He}}^{\text{eq}}$ ,  $c_{4\text{He}}^{\text{eq}}$ ). Inwieweit diese Heliumbeimengung

mit atmosphärischem Isotopenverhältnis das Heliumisotopenverhältnis des restlichen in der Probe vorhandenen Heliums verändert, zeigt Abb. 4-01. Dort ist der prozentuale  $^3\text{He}$ -Überschuß  $\delta^3\text{He}_{\text{H}_2\text{O}}$  aufgetragen, der sich aus der Änderung des im Grundwasser enthaltenen Heliumisotopenverhältnis  $([c_{^3\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{^3\text{He}}^{\text{Air}}] / [c_{^4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{^4\text{He}}^{\text{Air}}])$  durch die eingepreßte Luft ergibt. Als Bezug dient der auf den  $^4\text{He}$ -Absolutgehalt  $c_{^4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}$  bezogene  $^4\text{He}$ -Anteil der eingepreßten Luft  $c_{^4\text{He}}^{\text{Air}}$ .

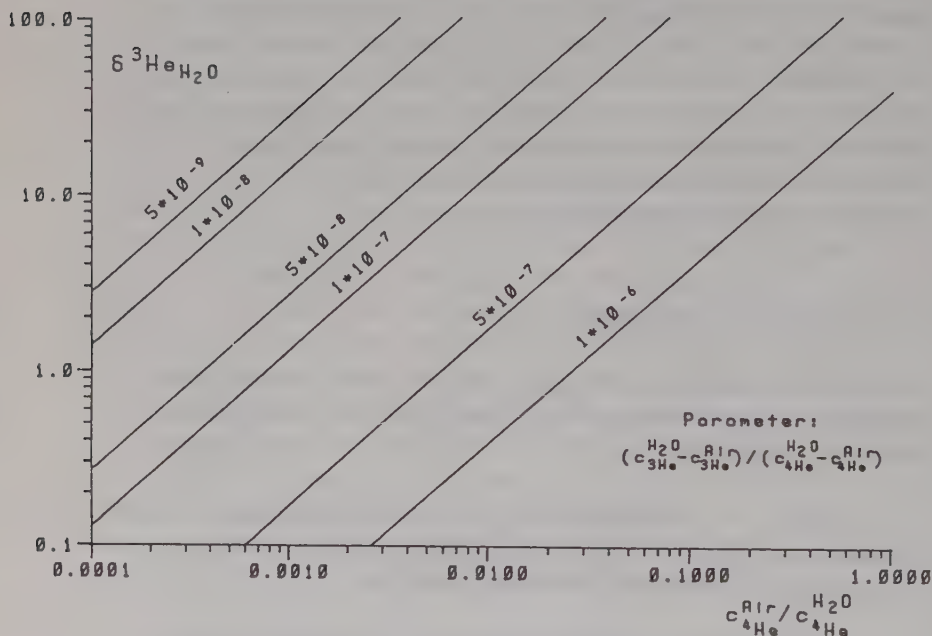


Abb. 4-01: Der Einfluß von excess air auf das Heliumisotopenverhältnis im Grundwasser, dargestellt anhand des sich gegenüber dem luftfreien Zustand einstellenden  $^3\text{He}$ -Überschusses  $\delta^3\text{He}_{\text{H}_2\text{O}}$  in Abhängigkeit vom auf den gesamten  $^4\text{He}$ -Gehalt bezogenen Anteil  $c_{^4\text{He}}^{\text{Air}}$ . Als Parameter dient das ursprüngliche Heliumisotopenverhältnis.

Mit einer Reihenentwicklung kann das um excess air bereinigte Heliumisotopenverhältnis dargestellt werden als

$$\frac{c_{3\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{3\text{He}}^{\text{Air}}}{c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{4\text{He}}^{\text{Air}}} = R_{3/4}^{\text{Air}} + (R_{3/4}^{\text{H}_2\text{O}} - R_{3/4}^{\text{Air}}) \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \left( \frac{c_{4\text{He}}^{\text{Air}}}{c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}} \right)^i \quad (\text{Gl. 4.03}).$$

Die Fehleranfälligkeit dieser Korrektur ist klein, da mit zunehmender Größe für  $c_{4\text{He}}^{\text{Air}}$  zwar die Reihenentwicklung langsamer konvergiert, andererseits aber auch der in die Berechnung von  $c_{4\text{He}}^{\text{Air}}$  eingehende Meßfehler abnimmt.

Tritt für den Heliumgehalt im Grundwasser noch ein Produktionsanteil auf, der zusammengefaßt dargestellt werden kann zu

$$c_{3\text{He}}^{\text{prd}} := c_{3\text{He}}^{\text{Kr}} + c_{3\text{He}}^{\text{GWL}} \quad \text{bzw.} \quad c_{4\text{He}}^{\text{prd}} := c_{4\text{He}}^{\text{Kr}} + c_{4\text{He}}^{\text{GWL}} \quad (\text{Gl. 4.04}),$$

dann muß die Bestimmung des Anteils an excess air am Helium der Grundwasserprobe über ihren  $^{20}\text{Ne}$ -Gehalt erfolgen. Da für dieses Neonisotop die Produktion weder in Hydro-, noch in Litho- und Atmosphäre einen merklichen Umfang erreicht, kann über die Löslichkeit ( $c_{20\text{Ne}}^{\text{eq}}$ ) der excess air-Anteil bestimmt werden mittels:

$$c_{20\text{Ne}}^{\text{H}_2\text{O}} = c_{20\text{Ne}}^{\text{eq}} + c_{20\text{Ne}}^{\text{Air}} \quad (\text{Gl. 4.05})$$

zu

$$c_{4\text{He}}^{\text{Air}} = (c_{20\text{Ne}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{20\text{Ne}}^{\text{Air}}) \cdot R_{4/20}^{\text{Air}} \quad (\text{Gl. 4.06})$$

bzw.

$$c_{3\text{He}}^{\text{Air}} = (c_{20\text{Ne}}^{\text{Air}} - c_{20\text{Ne}}^{\text{eq}}) \cdot R_{4/20}^{\text{Air}} \cdot R_{3/4}^{\text{Air}} \quad (\text{Gl. 4.07}).$$

Hierin bedeutet  $R_{4/20}^{\text{Air}}$  das Isotopenverhältnis, in dem  $^4\text{He}$  und  $^{20}\text{Ne}$  in der unteren Atmosphäre auftreten.

#### 4.2 Zur Produktion von Helium in der Lithosphäre

Als Prozesse, die direkt und indirekt Heliumisotope liefern, kommen Spallationen in der Lithosphäre durch die kosmische Strahlung, spontane Kernspaltung und Kernzerfall im Grundwasser und der umgebenden Lithosphäre in Frage. Häufigkeit und Eindringtiefe der Myonen der kosmischen Strahlung machen diese erstgenannte Heliumquelle für hydrologische Fragestellungen unbedeutend. Da die Konzentrationen sich spaltender und zerfallender Produktionselemente wie Uran und Thorium im Grundwasser vergleichsweise gering sind, muß als wesentliche Produktionsquelle für hydrosphärisches Helium die Lithosphäre angesehen werden. Prinzipiell zu unterscheiden (vom Ursprungsort, nicht unbedingt aber vom Heliumisotopenverhältnis her) sind die Beiträge des in der direkten Umgebung entstandenen Heliums ( $c_{3\text{He}}^{\text{GWL}}$  und  $c_{4\text{He}}^{\text{GWL}}$ ) von dem in der vergleichsweise tieferen Erdkruste produzierten und anschließend in die Hydrosphäre diffundierten Helium ( $c_{3\text{He}}^{\text{Kr}}$  und  $c_{4\text{He}}^{\text{Kr}}$ ).

##### 4.2.1 Die Produktion von $^4\text{He}$

Die Produktion von  $^4\text{He}$  aus spontaner Spaltung von Uran- und Thoriumkernen steht um mehrere Größenordnungen hinter der aus Kernzerfällen zurück (vgl. Abschn. 4.2.2). Der Beitrag solcher Zerfälle im Gestein des Grundwasserleiters zum  $^4\text{He}$ -Gehalt des Grundwassers ist formelmäßig mit Gl. 2.03 (Abschn. 2.4.3.2) erfaßt. Die mit den Korngrößen der uran- und thoriumhaltigen Minerale (MAYER, 1977) häufig vergleichbare Reichweite der emittierten  $\alpha$ -Teilchen (bis zu 100  $\mu\text{m}$ ) legt nahe, für den Bruchteil  $\Lambda$  des produzierten  $^4\text{He}$ , der aus dem Gestein ins Porenwasser freigesetzt wird, den Wert  $\Lambda = 1$  anzunehmen. Damit kann zumindest eine untere Grenze für das Grundwasseralter aus den ermittelten  $^4\text{He}$ -Gehalten  $c_{4\text{He}}^{\text{GWL}}$  abgeleitet werden. Die restlichen vier in Gl. 2.03 enthaltenen Parameter können anhand

von Bohrkern-Analysen bestimmt und auf die Verhältnisse im gesamten Grundwasserleiter extrapoliert werden. Es ist offensichtlich, daß dabei unbekannte lokale Extremwerte zu erheblichen Fehlbestimmungen führen können.

Mit den Werten eines uranreichen Granits (Stripa; STRIPA, 1985) einerseits und denen eines uranarmen Buntsandsteines (Saarland; FORSTER, 1984) andererseits ist in Abb. 4-02 das durch die Zerfälle produzierte  $c_{4\text{He}}^{\text{GWL}}$ , das auf den atmosphärischen Löslichkeitsgehalt  $c_{4\text{He}}^{\text{eq}}$  bezogen ist, in Abhängigkeit von der Akkumulationsdauer dargestellt (durchgezogene Linien). Einem gegebenen Heliumwert läßt sich für die beiden Gesteinsarten ein Zeitbereich von fast drei Größenordnungen zuordnen. Die oft mangelnde Kenntnis der in Gl. 2.03 eingehenden Parameter begrenzt daher die Anwendbarkeit der Helium-Uran/Thorium-Datierungsmethode.

#### 4.2.2 Das Isotopenverhältnis des in der Lithosphäre produzierten Heliums

Da der radioaktive Zerfall schwerer Kerne keine direkten Beiträge zur Produktion von  $^3\text{H}$ - und/oder  $^3\text{He}$ -Mengen erwarten läßt, soll überschlagsmäßig die Auswirkung spontaner Kernspaltungen auf den  $^3\text{He}$ -Gehalt und damit auf das produzierte Heliumisotopenverhältnis  $c_{3\text{He}}^{\text{GWL}}/c_{4\text{He}}^{\text{GWL}}$  (bzw.  $c_{3\text{He}}^{\text{Kr}}/c_{4\text{He}}^{\text{Kr}}$ ) berechnet werden:

Aus den Zeitkonstanten von Uran- und Thoriumkernen für den Zerfall:  
 $1.54 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$  bzw.  $4.9 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$  (WEAST, 1976)  
 und für die spontane Kernspaltung:  
 $8.7 \cdot 10^{-17} \text{ a}^{-1}$  bzw.  $4.9 \cdot 10^{-19} \text{ a}^{-1}$  (SEGRE, 1952)

und den Wahrscheinlichkeiten mit der spontanen Kernspaltung damit auftretender ternärer Produktionen von  $^3\text{H}$ - oder  $^3\text{He}$ -Kernen:

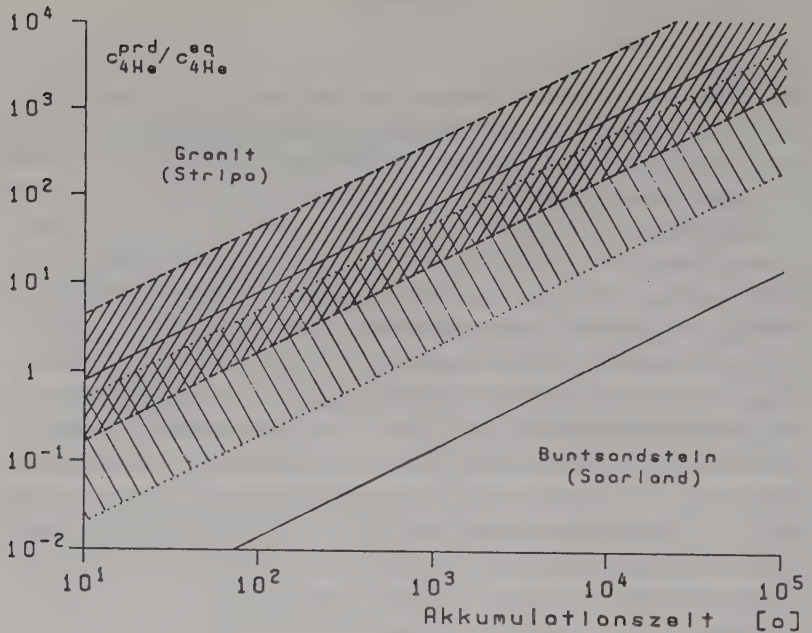


Abb. 4-02: Die auf den atmosphärischen Löslichkeitsgehalt von Oberflächenwasser  $c_{4\text{He}}^{\text{eq}}$  bezogenen,

- a) im Gestein des Grundwasserleiters produzierten Mengen  $c_{4\text{He}}^{\text{prd}}$  für verschiedene Akkumulationszeiten (nach Gl. 2-03; dargestellt mit durchgezogenen Linien).

| Parameter                       |   | P<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | C <sub>U</sub><br>[%] | C <sub>Th</sub><br>[ug/g] |
|---------------------------------|---|---------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Granit<br>(STRIPA 1985)         | 1 | 2.7                       | 0.5                   | 44.6                      |
| Buntsandstein<br>(Forster 1984) | 1 | 2.4                       | 8                     | 1                         |

- b) aus dem unter dem Grundwasserleiter befindlichen Teil der Erdkruste hineindiffundierten Mengen  $c_{4\text{He}}^{\text{prd}}$  für verschiedene Akkumulationszeiten (nach Gl. 4.11, dargestellt mit gestrichelten Linien für den Granit, mit gepunkteten für den Buntsandstein). Als Mächtigkeit des erschlossenen Grundwasserleiters wurde die größte von einem beprobten Brunnen erreichte Tiefe eingesetzt (Stripa-Granit: 822 m; Saarländischer Buntsandstein: 50 m). Als maximaler bzw. minimaler Wert für den Heliumflux wurden die in Abschn. 4.3.3 genannten Extremwerte verwendet.

$4 \cdot 10^{-4}$  #/Spaltung (für  $^{235}\text{U}$ ; KUGLER & CLARKE, 1972) ergibt sich unter der (bisher ungesicherten) Annahme, daß letzterer Wert auch für  $^{238}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  Gültigkeit besitzt, das direkt aus Kernzerfällen und spontanen Kernspaltungen erzeugte Heliumisotopenverhältnis zu:

$$\frac{c_{3\text{He}}^{\text{GWL}}}{c_{4\text{He}}^{\text{GWL}}} = \frac{3.3 \cdot 10^{-11} \cdot C_{\text{U}} + 1.9 \cdot 10^{-13} \cdot C_{\text{Th}}}{1.2 \cdot C_{\text{U}} + 0.29 \cdot C_{\text{Th}}} \cdot \frac{N_{\text{cm}}^3 \cdot {}^3\text{He}}{N_{\text{cm}}^3 \cdot {}^4\text{He}}$$

$$< 3 \cdot 10^{-11}$$

(Gl. 4.08).

$C_{\text{U}}$  und  $C_{\text{Th}}$  sind hierin die Konzentrationen von Uran und Thorium im Gestein.

Ein wesentlich höheres Mengenverhältnis für die produzierten Heliumisotope erhielten MORRISON & PINE (1955), indem sie die Kernreaktion  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  als  ${}^3\text{H}$ - und damit  ${}^3\text{He}$ -Lieferanten berücksichtigten, die zu thermischen Neutronenenergien hin einen steilen Anstieg im Wirkungsquerschnitt auf 900 barn aufweist. Die Neutronen entstammen hauptsächlich  $(\alpha, n)$ -Reaktionen an "leichten" Kernen, maßgeblich Na, Mg und Al und nur zu einem geringen Teil spontanen Kernspaltungen (FEIGE et al., 1968; ZITO et al., 1980). Mit durchschnittlichen Konzentrationen der relevanten Elemente im Gestein wurde ein Verhältnis der produzierten Neutronen zu der Anzahl der  $\alpha$ -Teilchen aus Kernzerfällen von etwa  $1 \cdot 10^{-6}$  # n/#  $\alpha$  ermittelt. In die Ausbeute, mit der ein produziertes Neutron von einem  ${}^6\text{Li}$ -Kern eingefangen wird, gehen außer der Wahrscheinlichkeit, daß das Neutron thermische Energien erreicht, noch die Einfangquerschnitte von  ${}^6\text{Li}$  im Verhältnis zu denen der anderen Kerne des Gesteinsmaterials ein. Konzentrationen an effektiven Neutronensenken wie z.B. Gadolinium (Wirkungsquerschnitt für Neutroneneinfang etwa  $4.6 \cdot 10^4$  barn) sind daher für die Berechnung der Ausbeute (Durchschnittswert etwa

$3 \cdot 10^{-2}$ ) maßgebend. Unter Berücksichtigung der niedrigen Anreicherungs-faktoren für die "Seltenen Erden" wie Samarium und Gadolinium kann davon ausgegangen werden, daß der Beitrag der Neutroneneinfangreaktionen generell über dem der direkten, ternären Produktion zum  $^3\text{He}$ -Gehalt liegt und damit das produzierte Heliumisotopenverhältnis bestimmt:

$$\frac{c_{\text{GWL}}^{3\text{He}}}{c_{\text{GWL}}^{4\text{He}}} \approx \frac{c_{\text{Neutroneneinfang}}^{3\text{He}}}{c_{\text{Kernzerfall}}^{4\text{He}}} \approx 3 \cdot 10^{-8} \quad (\text{Gl. 4.09}).$$

Dieser Wert für das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des in der Lithosphäre produzierten Heliums liegt mehr als drei Größenordnungen über dem, der sich aus Gl. 4.08 (spontane Kernspaltung) ergibt. Der in letzterer Gleichung verwendete Wert, der für die Ausbeute ternärer  $^3\text{He}$ -Kerne aus spontanen Spaltungen von  $^{235}\text{U}$  gemessen wurde, könnte demzufolge für  $^{238}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  mehr als zwei Größenordnungen höher liegen, ohne daß die ternäre Produktion einen wesentlichen Beitrag zum gesamten produzierten  $^3\text{He}$  lieferte.

Die gemessenen Werte reichen von

$1 \cdot 10^{-5}$  für extrem lithiumreiche Minerale (ALDRICH & NIER, 1948)

kontinuierlich bis zu

$5 \cdot 10^{-10}$  für Granite (BOTTOMLEY et al., 1984),

die zwar reich an  $\alpha$ -Quellen, aber auch an Neutronensenken sind (STRIPA, 1985). Aus ersterem Wert wird die Bedeutung des Lithiumgehalts des produzierenden Gesteins erkennbar, während der zweite Wert eine obere Grenze für den Umfang ternärer Produktion von  $^3\text{H}$ - oder  $^3\text{He}$ -Kernen markiert. Mit dem zweiten Wert erscheint daher die obige Annahme hinsichtlich der Ausbeute von  $^3\text{He}$ -Kernen aus ternärer Spaltung von  $^{238}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  experimentell abgesichert.

Wie der Umfang der  $^4\text{He}$ -Produktion, ist auch das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des produzierten Heliums durch die mineralogische Umgebung bestimmt, die je nach geologischen Gegebenheiten starken Variationen unterliegen kann. Zwar überdeckt die Bandbreite der Heliumisotopenverhältnisse, wie sie in der Lithosphäre entstehen können, prinzipiell mehrere Zehnerpotenzen bis über den atmosphärischen Wert hinaus. Die chemischen Zusammensetzungen, in der die Gesteine im allgemeinen anzutreffen sind, führen aber zu einem wesentlich engeren Werteintervall von  $1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ Ncm}^3 \text{ } ^3\text{He} / \text{Ncm}^3 \text{ } ^4\text{He}$  (MAMYRIN & TOLSTIKHIN, 1984).

#### 4.3 Zum Einfluß der Diffusion

Die Diffusion des Heliums in der Litho- und Hydrosphäre des Grundwasserleiters ist sowohl für  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierung als Störfaktor als auch bei der Akkumulation der Heliumisotope in Wässern, deren Heliumüberschüsse aus der Lithosphäre stammen, als bestimmende Größe zu berücksichtigen. Die Konstanten der molekularen Diffusion für Helium  $D_{4\text{He}}^i$  in den verschiedenen Medien (oberer Index) sind:

$$D_{4\text{He}}^{\text{Air}} = 0.65 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (\text{MAYER, 1977}),$$

$$D_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad ( \text{ " } , \text{ " } ),$$

$$D_{4\text{He}}^{\text{Quarz}} = 3 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad ( \text{ " } , \text{ " } ),$$

$$D_{4\text{He}}^{\text{Basalt}} = 1 \cdot 10^{-17} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (\text{KURZ \& JENKINS, 1981}).$$

Die beiden für Quarz und Basalt aufgeführten Diffusionskonstanten deuten die Variationsbreite in festen Materialien an.

Im Grundwasser erniedrigt die Gesteinsmatrix den Wert für  $D_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}$  um die Tortuosität, so daß im Grundwasserleiter die Diffusionskonstante etwa bei  $D_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  anzusetzen ist. In die makroskopisch beobachtete Diffusionskonstante in gasförmigen oder flüssigen Medien gehen außer der molekularen Diffusion häufig noch Dispersionseffekte ein, die auf mikroskopischen Turbulenzen beruhen ("eddy diffusivity").

Dem kleineren Atomgewicht entsprechend dürfte der Wert der jeweiligen Diffusionskonstante von  $^3\text{He}$  einen Faktor 1.16 über dem der entsprechenden von  $^4\text{He}$  liegen. Da hierzu keine Literaturwerte vorliegen und weil dieser theoretische Unterschiedswert in den hier verwendeten Formeln meist unter der Wurzel steht, wurde diese Abweichung nicht weiter berücksichtigt, womit generell  $D_{\text{He}}^i := D_{4\text{He}}^i \approx D_{3\text{He}}^i$  angenommen wurde.

#### 4.3.1 Zur Diffusion von Helium innerhalb des Wasserkörpers

Der Wert der Selbstdiffusionskonstanten von Wasser

$$D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} = 1.5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (\text{MATTHES et al., 1979})$$

liegt nahe bei dem der Diffusionskonstanten  $D_{\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}$ . Der Zerfall des  $^3\text{H}$  vermindert auf der einen Seite den  $^3\text{H}$ -Gehalt und damit den die Diffusion antreibenden Konzentrationsgradienten für  $^3\text{H}$ . Auf der anderen Seite wird in entsprechendem Umfang der  $^3\text{He}$ -Gehalt erhöht und ein Konzentrationsgradient für  $^3\text{He}$  aufgebaut. Über einen Zeitraum von 25 Jahren (zwei Halbwertszeiten) integriert bleibt der Konzentrationsgradient von  $^3\text{He}$  unter dem von  $^3\text{H}$ . Bei einer  $^3\text{H}$ -markierten Schicht innerhalb eines Wasserkörpers kann folglich davon ausgegangen werden, daß in diesem zeitlichen Rahmen die Ausdehnung der durch das  $^3\text{H}$  produzierten  $^3\text{He}$ -

Markierung über benachbarte Wasserschichten diejenige der  $^3\text{H}$ -Markierung selbst nicht übertrifft. Für das längerfristige Verhalten sei als Ausgangssituation eine infinitesimal dünne Wasserschicht mit der gesamten  $^3\text{He}$ -Menge befrachtet angenommen. Nach  $t = 100$  a überdeckt die Halbwertsbreite der  $^3\text{He}$ -Diffusionsverteilung mit  $D_{\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  im wassergefüllten Grundwasserleiter einen Bereich von 6 m. Dies entspricht bei einer ungünstig angenommenen Porosität von Lockergestein von  $p = 20 \%$  dem Bereich von 120 cm Höhe infiltrierten Grundwassers. Diese diffusive Durchmischung der Altersinformation über einen Bereich von dann weniger als zehn Jahren (die jährlich zur Grundwasserneubildung beitragende Niederschlagshöhe übertrifft in Gegenden mit humidem Klima im allgemeinen fünfzehn Zentimeter) verursacht Datierungsunsicherheiten, die deutlich unter denen der  $^3\text{H}$ -Gehaltsbestimmung liegen.

#### 4.3.2 Zur Diffusion von Helium zwischen dem Wasserkörper und angrenzenden Gasräumen

Der Abbau eines Heliumüberschusses im Grundwasser durch Diffusion in den Gasraum kann nach CRANK (1956) durch eine Skalentiefe  $h(t)$  charakterisiert werden. Unter der Annahme, daß die Heliumkonzentration an der Wasseroberfläche ( $c_{^3\text{He}}^{\text{eq}}, c_{^4\text{He}}^{\text{eq}}$ ) zeitlich konstant bleibt und keine Sättigungseffekte im Gasraum auftreten, gibt  $h(t)$  die mittlere Tiefe an, in der nach der Zeit  $t$  der Heliumüberschußgehalt abgebaut ist:

$$h(t) = 2 \cdot \sqrt{D_{\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{t}{\pi}} \quad (\text{nach CRANK, 1956}) \quad (\text{Gl. 4.10}).$$

Unter Verwendung von  $D_{\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $t = 1$  a ergibt sich so aus der Skalentiefe eine "Diffusionsgeschwindigkeit"  $v_h = 0.142 \text{ m/a}$ . Die Diffusionseinflüsse auf den Heliumge-

halt während der Grundwasserneubildung werden um so kleiner, je mehr die Säule neugebildeten Wassers im Boden die Höhe von  $h(1a) = 14.2$  cm übertrifft, je kleiner die Wasseroberfläche zum Gasraum ist und je kürzer die Kontaktzeit zwischen Wasser und Gasraum gehalten wird. Hydrologisch gesehen nehmen somit die relativen Heliumabgaben des Wassers durch Diffusion in den angrenzenden Gasraum mit

- abnehmender Grundwasserneubildungsrate,
- abnehmender Infiltrationsgeschwindigkeit,
- zunehmender Porosität,
- abnehmendem Wassergehalt und mit
- abnehmender Überdeckung des Grundwasserleiters zu.

In diesem Zusammenhang erweist es sich für die  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierung als vorteilhaft, daß sich der die Diffusion antreibende Konzentrationsgradient für  $^3\text{He}$  erst im Laufe der Zeit aufbaut und während der Grundwasserneubildungsphase dementsprechend minimal ist. Von einem  $^3\text{H}$ -Inputgehalt von 50 TU sind im ersten Jahr knapp 6 % zu  $^3\text{He}$  zerfallen. Ein Verlust von 0.2 TU dieser  $^3\text{He}$ -Menge ( $\hat{=}$  3 %) liegt noch unterhalb der Nachweisgrenze.

In Hinblick auf einen Zustrom von Krusten-(oder auch Mantel-)helium in den Grundwasserkörper ist die Verwendung einer Skalenhöhe von  $h(10000a) = 14.2$  m sinnvoll. Damit wird ausgesagt, daß der Heliumüberschuß im Grundwasser im Laufe von 10000 a bis in eine Tiefe von 15 m zu etwa 60 % und bis in Tiefe von 30 m zu über 90 % bestehen bleibt (RUDOLPH, 1981). Da in diesen relativ geringen Tiefen die Grundwasserverweilzeiten meist wesentlich niedriger als 10000 a sind, brauchen Diffusionsverluste in die Atmosphäre für die Heliumbilanz hier nicht berücksichtigt zu werden.

#### 4.3.3 Zur Diffusion zwischen Lithosphäre und Hydrosphäre

Da die Diffusionskonstanten von Helium im Gestein mehr als vier Größenordnungen unter denen für das Medium Wasser liegen, kann auch hier analog zur Situation Wasser/Gasraum (Abschn. 4.3.2) eine Skalentiefe  $h(t)_{\text{Gestein}}$  definiert werden. Sie bezieht sich in diesem Fall auf die diffusive Entgasung des Gesteins und beträgt für einen Zeitraum von  $t = 10000 \text{ a}$  zwischen  $h(10000\text{a})_{\text{Quarz}} = 11 \text{ cm}$  und  $h(10000\text{a})_{\text{Basalt}} = 0.002 \text{ cm}$ . Für Quarzsand liegt daher im angegebenen Zeitraum bereits ein Gleichgewicht der produzierten mit der ins umgebende Wasser diffundierten Heliummengen vor. Für Basalt hingegen werden schon bei Körnigkeiten im Bereich von Zehntelmillimetern und mehr (entsprechend der oberen Grenze für die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen des radioaktiven Zerfalls) wesentlich längere Zeiten benötigt, um einen derartigen Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Als Heliumlieferant kommt zum Gesteinsmaterial des Grundwasserleiters, das die Heliummengen  $c_{3\text{He}}^{\text{GWL}}$  und  $c_{4\text{He}}^{\text{GWL}}$  produziert, noch das tiefer gelegene Material der Erdkruste hinzu. Da, wie oben erläutert, bei genügender Mächtigkeit der Grundwasser führenden Schichten keine diffusiven Verluste dieses von unten zuströmenden Heliums an die Atmosphäre zu erwarten sind, erhöht der Flux  $F_{4\text{He}}^{\text{Kr}}$  aus der Erdkruste die  $^4\text{He}$ -Konzentration  $c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}$  in einem Grundwasserleiter der Porosität  $p$  und wassergesättigten Mächtigkeit  $h$  um:

$$\frac{dc_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{F_{4\text{He}}^{\text{Kr}}}{h \cdot p} \quad (\text{nach ANDREWS et al., 1985}) \quad (\text{Gl. 4.11}).$$

Der dazugehörige  $^3\text{He}$ -Flux  $F_{3\text{He}}^{\text{Kr}}$  ist nach Tab. 2.3 um etwa 7 Größenordnungen kleiner als  $F_{4\text{He}}^{\text{Kr}}$  und kann daher in der Heliumbilanz vernachlässigt werden:

$$F_{He}^{Kr} = F_{3He}^{Kr} + F_{4He}^{Kr} \approx F_{4He}^{Kr} \quad (Gl. 4.12).$$

Unter Verwendung globaler Werte für den Wärmefluß aus dem Erdinnern und für die Radionuklidgehalte der Erdkruste wurde der Heliumfluß  $F_{He}^{Kr}$  von verschiedenen Autoren (ANDREWS et al., 1985; MAMYRIN & TOLSTIKHIN, 1984; O'NIONS & OXBURGH, 1983; OZIMA & PODOSEK, 1983) abgeschätzt zu

$$3.2 \cdot 10^{-7} \frac{N_{cm}^3 \text{ } ^4\text{He}}{cm^2 \cdot a} \leq F_{4He}^{Kr} \leq 8.3 \cdot 10^{-6} \frac{N_{cm}^3 \text{ } ^4\text{He}}{cm^2 \cdot a}$$

In Abb. 4-02 sind die Auswirkungen von  $F_{4He}^{Kr}$  (schraffierte Bereiche) auf die  $^4\text{He}$ -Akkumulation gemäß Gl. 4.11 im Vergleich zur Auswirkung der Produktion allein im Grundwasserleiter (durchgezogenen Linien) gezeigt. Als Mächtigkeit  $h$  des Grundwasserleiters wurde die Höhe der Wassersäule in den tiefsten Bohrlöchern der beiden Untersuchungsgebiete gewählt, da mit wachsender Höhe der Wassersäule eine vollständige Erfassung des Heliumfluxes am wahrscheinlichsten wird. Die  $^4\text{He}$ -Überschüsse ( $c_{4He}^{prd}$ ) in Proben aus dem Buntsandstein-Grundwasserleiter sollten demzufolge zu über 90 % dem diffusiven Zustrom aus der tiefergelegenen Erdkruste entstammen ( $c_{4He}^{GWL}/c_{4He}^{Kr} - 1/9$ ), wohingegen die Eigenproduktion des Stripa-Granits umfangmäßig im Bereich des Zustroms aus der Erdkruste liegt ( $c_{4He}^{GWL} - c_{4He}^{Kr}$ ).

Unter der Voraussetzung, daß Informationen über das Heliumisotopenverhältnis einer der beiden Komponenten  $c_{3He}^{GWL}/c_{4He}^{GWL}$  oder  $c_{3He}^{Kr}/c_{4He}^{Kr}$  vorliegen, läßt sich anhand des gemessenen Wertes  $c_{3He}^{H2O}/c_{4He}^{H2O}$  eine quantitative Differenzierung der jeweiligen Beiträge vornehmen.

#### 4.3.4 Zur Abhängigkeit des Heliumisotopenverhältnisses im Grundwasser von hinzudiffundierten Anteilen des in der Lithosphäre produzierten Heliums

Durch Diffusion von in der Lithosphäre produziertem Helium in das Grundwasser verschiebt sich das ursprünglich im Grundwasser vorhandene Heliumisotopenverhältnis  $R_{3/4}^{H_2O}$  zu demjenigen des produzierten Heliums  $R_{3/4}^{prd}$  hin. Nach einer Korrektur des Anteils an eingepreßter Luft (Abschn. 4.1) ergibt sich aus den Gleichungen 4.01, 4.02 und 4.04 der Zusammenhang

$$\frac{c_{3He}^{H_2O} - c_{3He}^{Air}}{c_{4He}^{H_2O} - c_{4He}^{Air}} = R_{3/4}^{prd} + \frac{c_{4He}^{eq}}{c_{4He}^{H_2O} - c_{4He}^{Air}} \cdot (R_{3/4}^{eq} - R_{3/4}^{prd}) \quad (Gl. 4.13).$$

In  $R_{3/4}^{prd}$  sind dabei sowohl die Anteile der Produktion aus der das Grundwasser umgebenden Lithosphäre ( $c_{3He}^{GWL}$ ,  $c_{4He}^{GWL}$ ) als auch die in der tieferen Erdkruste erzeugten und dann hochdiffundierten Anteile ( $c_{3He}^{Kr}$ ,  $c_{4He}^{Kr}$ ) enthalten. Während erstere bei isotroper Verteilung der produzierenden Elemente eine reine Zeitabhängigkeit aufweisen (Gl. 2.03), geht in letztere zusätzlich eine Ortsabhängigkeit ein (angedeutet durch  $h$  in Gl. 4.11). Unter einer der Voraussetzungen

$$R_{3/4}^{Kr} \approx R_{3/4}^{GWL} \approx R_{3/4}^{prd},$$

$$c_{3He}^{Kr} \gg c_{3He}^{GWL} \text{ und } c_{4He}^{Kr} \gg c_{4He}^{GWL},$$

$$c_{3He}^{Kr} \ll c_{3He}^{GWL} \text{ und } c_{4He}^{Kr} \ll c_{4He}^{GWL}$$

ergibt sich die entscheidende Vereinfachung, daß  $R_{3/4}^{prd}$  nunmehr seine Orts- und Zeitabhängigkeiten verliert. Gl. 4.13

repräsentiert dann eine Gerade im  $(\frac{c_{\text{H}_2\text{O}} - c_{\text{Air}}}{c_{\text{He}} - c_{\text{He}}}) / (\frac{c_{\text{H}_2\text{O}} - c_{\text{Air}}}{c_{\text{He}} - c_{\text{He}}}) - c_{\text{He}}^{\text{eq}} / (c_{\text{H}_2\text{O}} - c_{\text{Air}})$ -Diagramm mit  $R_{3/4}^{\text{prd}}$  als Achsenabschnitt (Abb. 4.03, "Produktionsgerade"). Für Grundwässer, deren Heliumgehalte neben excess air auch Produktionsanteile aus dem Gestein des Grundwasserleiters, aber keine Bombentritiumwerte enthalten, kann so  $R_{3/4}^{\text{prd}}$  bestimmt werden.

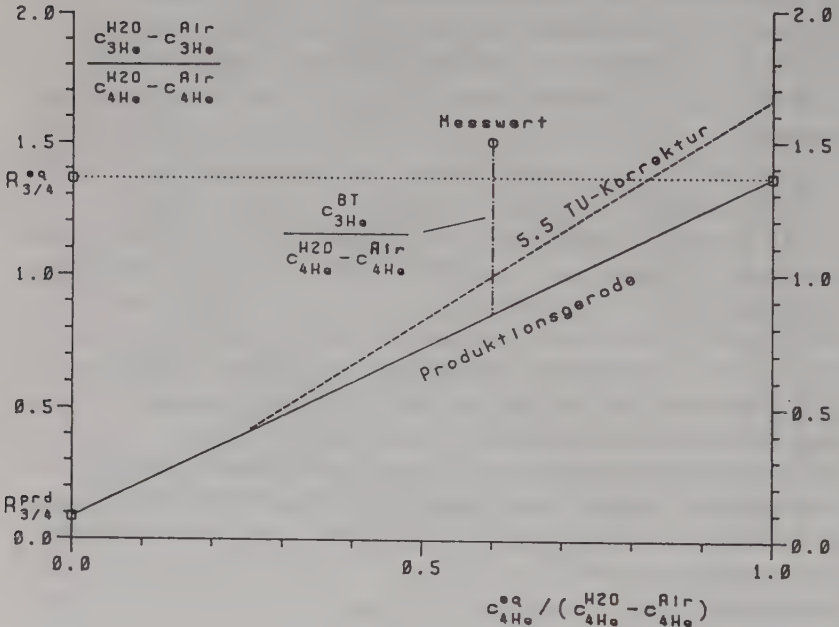


Abb. 4-03: Die Auswirkungen von in der Lithosphäre produziertem Helium auf das (um excess air korrigierte) Heliumisotopenverhältnis im Grundwasser. Der Zustrom von Helium mit dem konstantem Isotopenverhältnis  $R_{3/4}^{\text{prd}}$  bildet die Produktionsgerade aus. Ein über dieser Geraden angesiedelter Isotopenverhältniswert spiegelt den Einfluß des aus Bombentritium entstandenen  $^3\text{He}$  wider. Die Bedeutung der 5.5 TU-Korrektur ist im Text erläutert.

#### 4.4 Zur Bestimmung der datierungsrelevanten Heliumanteile einer Grundwasserprobe

##### 4.4.1 Bestimmung des $^3\text{He}$ -Anteils im Grundwasser, der durch Bombentritium eingebracht wurde

Im folgenden wird zwischen Fließsystemen unterschieden, die durch ein Einbox- oder durch ein parallel geschaltetes Zweiboxmodell (Abschn. 1.2.2) beschreibbar sind. Systeme, die durch seriell geschaltete Zweibox- oder Mehrboxmodelle simuliert werden, können durch Extrapolation der erstgenannten Methoden erfaßt werden.

In Abschn. 2.4.4.3 wurde gezeigt, daß anhand der  $^3\text{H}$ -,  $^3\text{He}$ - und  $^4\text{He}$ -Gehalte eine Unterscheidung möglich ist, inwieweit das Fließsystem durch ein Einbox- oder ein parallel geschaltetes Zweiboxmodell zu beschreiben ist. Als Beispiel ist in Abb. 2-13 der Bereich schraffiert eingezeichnet (für einen Saarländischen Grundwasserleiter und eine Probennahme im Jahr 1985), innerhalb dessen ein entsprechendes Wertepaar der Isotopengehalte in einer Grundwasserprobe anzutreffen sein muß, wenn das Fließsystem mit einem Einbox-Exponentialmodell beschreibbar ist. Ein weiteres Indiz für die Art des anzuwendenden Fließmodells liefert der  $^4\text{He}$ -Anteil  $c_{^4\text{He}}^{\text{Prd}}$  in Kombination mit Abschätzungen zu  $^4\text{He}$ -Flux und -Produktion im Grundwasserleiter.

##### 4.4.1.1 Das Fließsystem sei mit einem Einboxmodell beschreibbar

Unter Einbeziehung der Gleichungen 4.01, 4.02, 4.04 und 4.13 ergibt sich der  $^3\text{He}$ -Anteil einer Grundwasserprobe, der aus

dem Zerfall des Bombentritiums resultiert, zu

$$c_{3\text{He}}^{\text{BT}} = (c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{4\text{He}}^{\text{Air}}) \cdot \left[ \frac{c_{3\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{3\text{He}}^{\text{Air}}}{c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{4\text{He}}^{\text{Air}}} - \left[ R_{3/4}^{\text{prd}} + \frac{c_{4\text{He}}^{\text{eq}}}{c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{4\text{He}}^{\text{Air}}} \cdot (R_{3/4}^{\text{eq}} - R_{3/4}^{\text{prd}}) \right] \right] \quad (\text{Gl. 4.14}).$$

Diese Gleichung ist lösbar, wenn der Wert für  $R_{3/4}^{\text{prd}}$  z.B. mit Hilfe des in Abschn. 4.3.4 angegebenen Verfahrens bekannt ist. Ein Vergleich von Gl. 4.14 mit Gl. 4.13 zeigt, daß der Anteil  $c_{3\text{He}}^{\text{BT}}$  die Linearität zwischen  $(c_{3\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{3\text{He}}^{\text{Air}})/(c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{4\text{He}}^{\text{Air}})$  und  $c_{4\text{He}}^{\text{eq}}/(c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{4\text{He}}^{\text{Air}})$  stört. Eine Veranschaulichung mit willkürlichen Werten für  $R_{3/4}^{\text{prd}}$  und einem Meßpunkt liefert Abb. 4-03. Für eine Extrapolation auf den gesamten Grundwasserleiter muß wieder die Orts- und Zeitunabhängigkeit von  $R_{3/4}^{\text{prd}}$  vorausgesetzt werden. Die hinsichtlich des Einflusses von excess air bereinigten Werte lassen sich nach Gl. 4.03 bzw. 4.06 ermitteln.

Oft kann innerhalb des Datierungsbereichs der  $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Methode bei Einboxmodellen davon ausgegangen werden, daß der  $^3\text{He}$ -Anteil  $c_{3\text{He}}^{\text{prd}}$  aufgrund des niedrigen Isotopenverhältnisses  $R_{3/4}^{\text{prd}}$  sehr klein gegenüber den übrigen  $^3\text{He}$ -Anteilen ist. Dann ergibt sich aus den Gleichungen 4.01, 4.02 und 4.07:

$$c_{3\text{He}}^{\text{BT}} \approx c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot R_{3/4}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{4\text{He}}^{\text{eq}} \cdot R_{3/4}^{\text{eq}} - (c_{20\text{Ne}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{20\text{Ne}}^{\text{eq}}) \cdot R_{4/20}^{\text{Air}} \cdot R_{3/4}^{\text{Air}} \quad (\text{Gl. 4.15}).$$

Unter der Annahme der in Tab. 4.1 aufgelisteten relativen Meßfehler und Schwankungsbereiche liegt die Nachweisgrenze für  $c_{3\text{He}}^{\text{BT}}$  bei 2.5 TU.

In einem sedimentären Grundwasserleiter wie dem Saarländischen Buntsandstein ist gemäß Abb. 4-02 die Eigenproduktion

| Größe | H <sub>2</sub> O<br>c <sub>4He</sub> | H <sub>2</sub> O<br>R <sub>3/4</sub> | eq<br>c <sub>4He</sub> | eq<br>R <sub>3/4</sub> | H <sub>2</sub> O<br>c <sub>20Ne</sub> | eq<br>c <sub>20Ne</sub> | Air<br>R <sub>4/20</sub> | Air<br>R <sub>3/4</sub> |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| δ [%] | 3                                    | 1                                    | 3                      | 0.3                    | 4                                     | 5                       | 0.3                      | 0.3                     |

Tab. 4.1: Meßfehler und Schwankungsbereiche δ zur Bestimmung der Nachweisgrenze für  $c_{3He}^{BT}$

von Helium niedrig. In derartigen Fließsystemen, die durch Einboxmodelle beschreibbar und vom Datierungsbereich der  $^3He/^3H$ -Methode erfaßbar sein sollen, entfallen die Anteile  $c_{3He}^{GWL}$  und  $c_{4He}^{GWL}$ . Befindet sich unter dem beprobten Grundwasserleiter ein weiteres Grundwasserstockwerk (was bei oberflächennahen Systemen häufig anzunehmen ist), so treten keine Beiträge  $c_{3He}^{Kr}$  und  $c_{4He}^{Kr}$  im Heliumgehalt des Grundwassers auf. Unter diesen Voraussetzungen ist die Bestimmung von  $c_{3He}^{BT}$  vergleichsweise einfach: Die Gleichungen 4.01 und 4.02 werden zu:

$$c_{3He}^{H_2O} = c_{3He}^{eq} + c_{3He}^{Air} + c_{3He}^{BT} \quad (Gl. 4.16)$$

und

$$c_{4He}^{H_2O} = c_{4He}^{eq} + c_{4He}^{Air} \quad (Gl. 4.17),$$

und es ergibt sich:

$$c_{3He}^{BT} = c_{4He}^{H_2O} \cdot (R_{3/4}^{H_2O} - R_{3/4}^{Air}) - c_{4He}^{eq} \cdot (R_{3/4}^{eq} - R_{3/4}^{Air}) \quad (Gl. 4.18).$$

Mit den in Tab. 4.1 aufgeführten Annahmen hinsichtlich der relativen Meßfehler und Schwankungsbereiche der in Gl. 4.18 eingehenden Größen läßt sich die Nachweisgrenze für  $c_{3He}^{BT}$  zu 0.2 TU  $^3He$  bestimmen (entsprechend der innerhalb eines Jahres zu  $^3He$  zerfallenen  $^3H$ -Menge eines 4 TU-Inputgehalts). Damit sollten mit der  $^3He/^3H$ -Methode Datierungen von Grundwässern möglich sein, die im Altersbereich unterhalb eines Jahres liegen.

#### 4.4.1.2 Das Fließsystem sei durch ein Zweiboxmodell mit parallel angeordneten Boxen beschreibbar

Dieser Fall entspricht einer Altersverteilung der Grundwasserprobe mit zwei Häufigkeitsschwerpunkten, die notwendigerweise mit verschiedenen Umweltisotopen zu identifizieren sind. Die Anteilsfaktoren, mit denen die Box mit dem jüngeren Wasser und die mit dem älteren Wasser in der Grundwasserprobe auftreten, seien  $j$  und  $a$ . Ebenso seien die entsprechenden Anteile indiziert. Aus Gl. 4.01 wird dann

$$c_{3\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} = j \cdot c_{3\text{He}}^{\text{eqj}} + a \cdot c_{3\text{He}}^{\text{eqa}} + j \cdot c_{3\text{He}}^{\text{Airj}} + a \cdot c_{3\text{He}}^{\text{Aira}} + j \cdot c_{3\text{He}}^{\text{prdj}} + a \cdot c_{3\text{He}}^{\text{prda}} + j \cdot c_{3\text{He}}^{\text{BTj}} + a \cdot c_{3\text{He}}^{\text{BTa}} \quad (\text{Gl. 4.19}),$$

die sich unter der Voraussetzung  $R_{3/4}^{\text{prdj}} = R_{3/4}^{\text{prda}}$  vereinfacht umstellen läßt zu

$$j \cdot c_{3\text{He}}^{\text{BTj}} + a \cdot c_{3\text{He}}^{\text{BTa}} = c_{3\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{3\text{He}}^{\text{eq}} - c_{3\text{He}}^{\text{Air}} - c_{3\text{He}}^{\text{prda}} \quad (\text{Gl. 4.20}).$$

Der rechte Teil der Gl. 4.20 kann analog zu Gl. 4.14 für die meßtechnische Auswertung umgeformt werden. Wenn, wie oben erwähnt, die Komponente mit älterem Wasser nicht im Datierungsbereich der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode angesiedelt ist, kann der Anteil  $c_{3\text{He}}^{\text{BTa}}$  mit 5.5 TU  $^3\text{He}$  angesetzt werden, die aus dem natürlichen  $^3\text{H}$ -Untergrund vor den atmosphärischen Kernwaffentests hervorgegangen sind. Diese  $^3\text{He}$ -Komponente stellt zunächst eine Diffusionsbarriere für lithosphärisch produziertes  $^3\text{He}$  dar, die für  $^4\text{He}$  nicht gegeben ist. Der in das Grundwasser diffundierende Heliumflux besteht daher anfangs nur aus  $^4\text{He}$ , bis diese Barriere durch den Aufbau eines entsprechenden Konzentrationsgradienten für  $^3\text{He}$  überwunden werden kann. Die zugehörige Korrektur für das zu messende Heliumisotopenverhältnis unter Einfluß des 5.5 TU-Anteils ist in Abb. 4-03 kurzgestrichelt eingezeichnet. Um die

Gültigkeit von Gl. 4.20 trotzdem zu erhalten, wird ein Zustrom produzierten Heliums ( $c_{3\text{He}}^{\text{prd}}$ ,  $c_{4\text{He}}^{\text{prd}}$ ) mit zeitlich konstantem Isotopenverhältnis angenommen und eine entsprechende Verminderung des in Gl. 4.20 eingehenden Wertes für  $c_{3\text{He}}^{\text{BTa}}$  eingebracht. Die Bestimmung der Anteilsfaktoren  $a, j$  und der Anteile  $c_{3\text{He}}^{\text{BTj}}$  und  $c_{3\text{He}}^{\text{BTa}}$  erfolgt dann iterativ:

Mit dem aus Gl. 4.13 ermittelten Wert für  $c_{3\text{He}}^{\text{BTj}}$  und dem gemessenen  $^3\text{H}$ -Gehalt wird das Modellalter (EM oder PMF) bestimmt (siehe z.B. Abb. 2-12). Ihm wird über die  $^3\text{H}$ -Outputfunktion ein  $^3\text{H}$ -Gehalt zugeordnet (siehe z.B. Abb. 1-02), der im Vergleich mit dem gemessenen Wert den Anteil der jungen Komponente in erster Näherung liefert. Aus dem anteilskorrigierten  $^4\text{He}$ -Gehalt wird der Wert für  $c_{3\text{He}}^{\text{BTa}}$  berechnet, der zusammen mit den Anteilsfaktoren dem nächsten Iterationsschritt zugrunde gelegt wird.

Ohne diese Korrekturen führen die aus Gl. 4.13 erhaltenen  $c_{3\text{He}}^{\text{BT}}$ -Werte lediglich zu einer Abschätzung für das maximale Grundwasseralter der jungen Komponente des Fließsystems.

#### 4.4.2 Zur Bestimmung der $^4\text{He}$ -Anteile, die durch Produktion in der Lithosphäre und anschließende Diffusion ins Grundwasser eingebracht werden

Die Kombination der Gleichungen 4.02 und 4.06 führt zu

$$c_{4\text{He}}^{\text{Kr}} + c_{4\text{He}}^{\text{GWL}} = c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{4\text{He}}^{\text{eq}} - (c_{20\text{Ne}}^{\text{H}_2\text{O}} - c_{20\text{Ne}}^{\text{eq}}) \cdot R_{4/20}^{\text{Air}} \quad (\text{Gl. 4.21}).$$

Aus Gl. 4.21 wird das Dilemma offensichtlich, in das mehrere Anwendungsversuche der Helium-Uran/Thorium-Datierungsmethode gerieten: Die aus  $c_{4\text{He}}^{\text{prd}}$  errechneten Modellalter waren wegen  $c_{4\text{He}}^{\text{Kr}}$  teilweise um Größenordnungen gegenüber den mit der  $^{14}\text{C}$ -Methode gewonnenen Modellaltern erhöht (ANDREWS & LEE, 1979; DATTA et al., 1980; MARINE, 1979; MAZOR, 1972).

## 5. Anwendungsbeispiele

Um die Möglichkeiten und Grenzen der Interpretation von Heliumisotopengehalten an bereits untersuchten Grundwasserleitern beispielhaft zu zeigen, wurden drei verschiedene Untersuchungsgebiete ausgewählt. Der dort gegebene, umfangreiche Hintergrund geologischer, hydraulischer, hydrogeologischer, hydrochemischer und isotopenhydrologischer Informationen ermöglicht recht gut die Beurteilung der Aussagemöglichkeiten von Heliumisotopenuntersuchungen an Grundwässern. Die Untersuchungsgebiete sind:

- Das obere Loisachtal;

die Fließsysteme sind meist durch Einboxmodelle mit Modellaltern unter zehn Jahren beschreibbar. Der Einfluß der Heliumakkumulation durch lithosphärische Produktion ist sehr gering.

- Das Blietal (Saarland);

der Grundwasserleiter ist ein Buntsandstein großer Ausdehnung und geringer Helium-Eigenproduktion. Die Fließsysteme erfordern teilweise Mehrboxmodell-Ansätze. Die Modellalter reichen von 5 bis 20000 Jahren.

- der Stripa-Granit (Schweden)

Das Probenwasser entstammt einem Grundwasserleiter mit extrem hoher Heliumproduktion. Diese Eigenproduktion kann den von tiefergelegenen Quellen erzeugten Heliumzustrom überreffen. Die Modellalter der Grundwässer reichen bis zu Zehntausenden von Jahren.

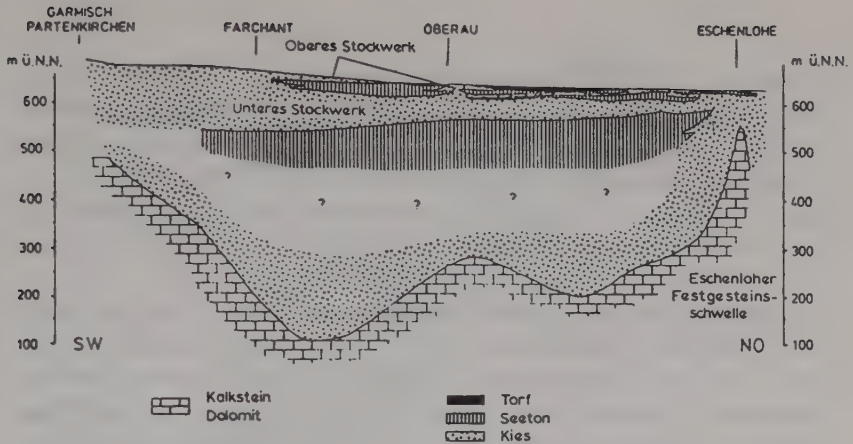


Abb. 5-01: Vereinfachter Längsschnitt durch das Loisachtal zwischen Garmisch und Eschenlohe. Der vertikale Maßstab entspricht dem neunfachen des horizontalen.

(Aus: BEHRENS et al., 1978)

## 5.1 Das Untersuchungsgebiet oberes Loisachtal

### 5.1.1 Zur Hydrogeologie

(Aus: SALVAMOSER, 1982)

Das obere Loisachtal ist glazial übertieft; einen schematischen Längsschnitt zeigt Abb. 5-01. Die Talfüllung setzt über Karbonatgestein vermutlich mit Kiesen ein, die jedoch einen hohen Anteil an Ton und Schluff aufweisen dürften. Darüber folgt ein mächtiger älterer (präwürmiszeitlicher) Seeton, der im Bereich von Eschenlohe seitlich auskeilt. Über dem präwürmiszeitlichen Seeton folgen Kiese, die in Garmisch bis zu 100 m mächtig werden und in Richtung Eschenlohe auf ca. 40 m ausdünnen. Von Garmisch bis Farchant reichen diese Kiese bis zur heutigen Talhöhe; die Grundwasseroberfläche ist hier

ungespannt. Ab Farchant ist die Grundwasseroberfläche gespannt, weil hier ein 10 - 20 m mächtiger jüngerer (holozäner) Seeton die Kiese überdeckt. Dieser Seeton wird von Kiessträngen durchzogen, die z.T. miteinander verbunden, z.T. isoliert verlaufen und auch blind enden können. Zur heutigen Talhöhe endet dieser jüngere Seeton lokal mit Torfen.

Die Kiese zwischen älterem und jüngerem Seeton sind gleichartig durchlässig; sie bilden das "Untere Grundwasserstockwerk". In ihm fließt das Grundwasser im Raum Farchant nahezu horizontal, im Gebiet SW davon mit einer abwärts gerichteten, im Gebiet NE davon mit einer aufwärtsgerichteten Fließkomponente. Die Grundwasserfließgeschwindigkeiten ohne Grundwasserentnahme sind örtlich und zeitlich wenig variabel.

Die Kiesstränge im jüngeren Seeton sind sehr ungleichmäßig durchlässig; sie bilden das "Obere Grundwasserstockwerk". Die Grundwasserbewegung im Oberen Grundwasserstockwerk erfolgt nicht in breiter Front gleichgerichtet wie im Unteren Grundwasserstockwerk, sie folgt dem Verlauf der Kiesstränge und ist ihrem Betrage nach von Ort zu Ort sehr verschieden.

Die Grundwasserneubildung im Loissachtal erfolgt einerseits durch die natürliche Versickerung der Niederschläge, andererseits vor allem aber durch Bachversickerungen, d.h. auf dem Wege der Uferfiltration. Praktisch alle Seitenbäche verlieren so ihr Wasser an den kiesigen Untergrund, bevor sie den Vorfluter (Loisach) erreichen. Der Grundwasserabfluß beträgt im Bereich Farchant im langjährigen Mittel ca.  $4.5 \text{ m}^3/\text{s}$ .

Eine Vielzahl von Markierungsversuchen ergab für das Grundwasser im Unteren Stockwerk ohne und mit einer Grundwasserentnahme von  $2.5 \text{ m}^3/\text{s}$  mittlere Abstandsgeschwindigkeiten von ca. 10 - 25 m/d; die Fließrichtung erfolgt parallel zur Talachse (Abb. 5-02).

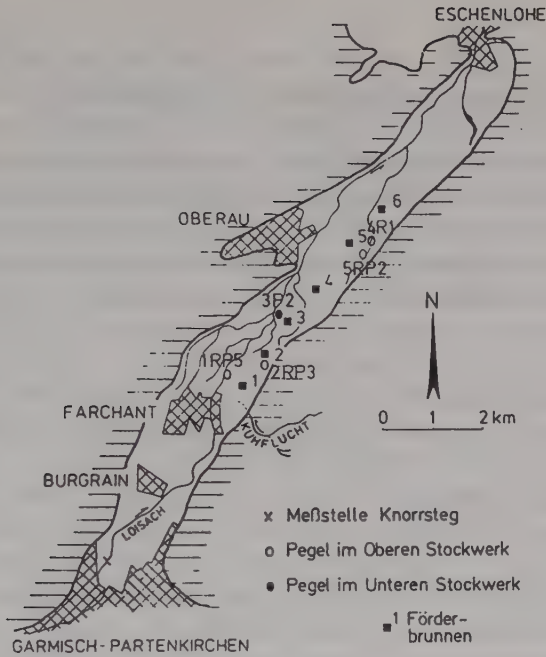


Abb. 5-02: Die Lage der Probennahmestellen im oberen Loisachtal zwischen Garmisch und Eschenlohe. (Aus: BEHRENS et al., 1978)

Im Oberen Stockwerk wurden im allgemeinen höhere Abstandsgeschwindigkeiten des Grundwassers gemessen (bis zu 60 m/d). Die Grundwasserfließrichtung, die anhand der Tracerausbreitung im Oberen Stockwerk bestimmt wurde, stimmte nur selten mit der konstruierten Fließrichtung aus dem Grundwassergleichplan überein. Der Grund liegt darin, daß die Kiese im Oberen Stockwerk das Abbild eines Flußsystems darstellen, das in feinkörnige Sedimente eingebettet ist.

### 5.1.2 Die isotopehydrologischen Voraussetzungen

Isotopen- und Farbtracermethoden führten im Falle der Grundwässer im oberen Loissachtal zu teilweise divergierenden Altersinterpretationen (Tab. 5.1). Zu einem Teil kann hierfür der methodisch bedingte Zeitnullpunkt als Ursache gesehen werden: Während Wasserstoff-Isotopendatierungen vom Zeitpunkt

| Entnahme-<br>stelle | Datum    | T <sub>Farb</sub><br>[a] | T <sub>2H</sub><br>[a]<br>1) | T <sub>3H</sub><br>[a] | T <sub>85Kr</sub><br>[a] | T <sub>3He</sub><br>[a] | T <sub>3He/3H</sub><br>[a] |
|---------------------|----------|--------------------------|------------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Loisach             | Ø 1978   |                          | 2                            |                        |                          |                         |                            |
| Knorrsteg           | 23.05.79 | -                        | -                            | 0 - 1                  | -                        | -                       | -                          |
|                     | 14.08.79 | -                        | -                            | 2 - 3                  | 0                        | -                       | -                          |
|                     | 25.09.85 | -                        | -                            | 3 - 4.5                | -                        | 0                       | 0                          |
| Oberes Stockwerk    |          |                          |                              |                        |                          |                         |                            |
| 2 RP 3              | 18.09.79 | -                        | -                            | 2 - 3                  | 0-2                      | -                       | -                          |
| 1 RP 5              | 18.09.85 | -                        | -                            | 2.5- 4.5               | -                        | 1.7-2.1                 | 1.5-1.9 2)                 |
| 5 RP 2              |          | -                        | -                            |                        | -                        |                         |                            |
| 4 R 1               |          | -                        | -                            |                        | -                        |                         |                            |
| Unteres Stockwerk   |          |                          |                              |                        |                          |                         |                            |
| Brunnen 2           | 1978     | 1.5-2                    | 3                            | 4                      | -                        | -                       | -                          |
| Brunnen 4           | 1978     | 1.5-2                    | 3                            | -                      | -                        | -                       | -                          |
| Brunnen 6           | vor 1978 | -                        | -                            | 3 - 6                  | -                        | -                       | -                          |
|                     | 1978     | 1.5-2                    | 3                            | 2 - 5                  | 4-7                      | -                       | -                          |
| 3 P 2               | 18.09.85 | -                        | -                            | 3.5- 5.5               | -                        | 4.4-5.0                 | 4.4-5.0 3)                 |

1): ermittelt nach Gl. 1.04

2): ermittelt nach Gl. 4.18

3): ermittelt nach Gl. 4.15

Tab. 5.1: Die mit den verschiedenen Datierungsmethoden ermittelten Modellalter der Wässer des oberen Loissachtales auf der Grundlage des hydrologischen Exponentialmodells (EM) bei angenommenem Ganzjahresinput. Die für die Zeit vor 1985 ermittelten Werte sind SALVAMOSER (1982) entnommen.

des Niederschlags als Regen oder Schnee ausgehen, wird für Farbtracer aus den Abstandsgeschwindigkeiten und der Lage des vermutlichen Infiltrationsgebietes auf den Zeitnullpunkt geschlossen. Beide Zeitpunkte können sich durch einen zwischen-geschalteten Transportprozeß wie z.B. den Wassertransport zwischen Niederschlagsereignis und Infiltration in den Grundwasserleiter (Schneesmelze, Uferfiltration) voneinander unterscheiden. In dem den Farbtracerdatierungen zugrundegelegten Infiltrationsgebiet kann das Wasser isotopisch also vorgealtert sein. Unter dieser Voraussetzung bleiben die  $^3\text{H}$ - und  $^{85}\text{Kr}$ -Messungen an Grundwasserproben aus einem für das Obere Stockwerk typischen Pegel (2 RP 3) im Rahmen der Meßfehler zu den Farbtracer-Ergebnissen widerspruchsfrei. Für die altersmäßige Interpretation der Isotopengehalte in diesen Grundwässern müssen demzufolge die Isotopengehalte der Loisch als Inputwerte berücksichtigt werden. Zur Interpretation des  $^{85}\text{Kr}$ -Modellalters des Grundwassers aus Brunnen 6 (Unteres Stockwerk) ergab sich dagegen nach SALVAMOSER (1982) die Notwendigkeit, ein dem bekannten Infiltrationsgebiet vorgeschaltetes Reservoir mit insgesamt dreifachem Effektivvolumen zu postulieren.

Nach SEILER (1977) kann als Modellgrundlage ein Ganzjahresinput verwendet werden. Die hydraulischen Verhältnisse sprechen für den Einsatz des hydrologischen Exponentialmodells (EM).

### 5.1.3 Auswertung der Meßergebnisse

Die drei Pegel, die das Obere Grundwasserstockwerk erschließen (1 RP 5, 5 RP 2, 4 R 1), zeigen im Mittel keine über den Meßfehler hinausgehenden Anteile an in der Lithosphäre produzierten  $^4\text{He}$  (vgl. Tab. IV.1 in Anhang IV). Die Anteile  $c_{^3\text{He}}^{\text{BT}}$  in den Proben können daher unter Verwendung von Gl. 4.18 bestimmt werden. Der im Grundwasser des Pe-

gels 3 P 2 (Unteres Grundwasserstockwerk) signifikante Anteil  $c_{4\text{He}}^{\text{prd}}$  macht die Berücksichtigung des Anteils  $c_{20\text{Ne}}^{\text{H}_2\text{O}}$  für die Anwendung von Gl. 4.15 nötig. Vorausgesetzt wurde dabei, daß der Anteil  $c_{3\text{He}}^{\text{prd}}$  gegenüber  $c_{3\text{He}}^{\text{BT}}$  vernachlässigbar klein ist. Diese Annahme erscheint berechtigt, da sich unter den (ungünstigen) Voraussetzungen  $R_{3/4}^{\text{prd}} = 1 \cdot 10^{-7}$  und  $c_{4\text{He}}^{\text{prd}} = 0.2 \cdot c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}$  ein Wert von  $c_{3\text{He}}^{\text{prd}} < 0.8 \text{ TU}$  gilt, der vom Gesamtfehler weit überdeckt wird.

Die Modellalter wurden graphisch nach Abb. 5-03 ermittelt. Beispielhaft sind dort die sich aus dem  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Verhältnis ergebenden PFM- und EM-Modellalter-Bereiche für das Grundwasser des Pegels 3 P 2 angegeben. Aus ihnen ergeben sich die dazugehörigen Erwartungswerte für  $C_{3\text{H}}$  und  $c_{3\text{He}}^{\text{BT}}$ . Die Meßwerte für den  $^3\text{H}$ -Gehalt  $C_{3\text{H}}$  und den  $^3\text{He}$ -Anteil  $c_{3\text{He}}^{\text{BT}}$  (Tab. AIV.1) sind als verdickte Bereiche an den entsprechenden Achsen markiert. Während sich für das EM eine sehr gute Übereinstimmung von Erwartungs- und Meßwerten zeigt, liegen die PFM-Erwartungswerte weit über den gemessenen. Da die Annahme eines PFM-Zweikomponenten-Systems mit einer etwa 8 a alten Komponente wenig plausibel erscheint, erfolgt die weitere Interpretation der Meßwerte unter alleiniger Verwendung des EMs. Für die das Obere Grundwasserstockwerk erschließenden Pegel 1 RP 5, 5 RP 2 und 4 R 1 zeigen sich auch im Falle des EMs Abweichungen von den aus dem  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Verhältnis bestimmten Erwartungswerten zu den gemessenen Werten. Diese Differenzen schlagen sich in unterschiedlichen Modellaltern der verschiedenen Datierungsmethoden nieder (Tab. 5.1).

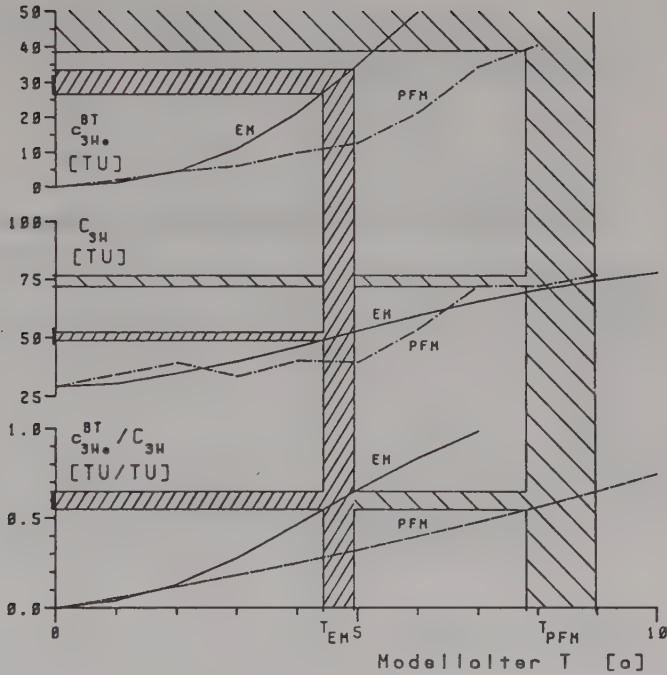


Abb. 5-03: Die Outputfunktionen (EM und PFM) für die  $^3\text{He}$ -,  $^3\text{H}$ - und  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethoden für einen Grundwasserleiter im oberen Loisachtal, berechnet für eine Probenahme im Jahr 1985. Als Beispiel sind die Meßwerte für eine Grundwasserprobe aus dem Pegel 3 P 2 mit ihrem Meßfehler als verdickte Bereiche der vertikalen Achsen angegeben. Die schraffierten Flächen bezeichnen die Erwartungswerte für  $C_{3H}$  und  $C_{3He}^{BT}$ , die aus dem Verhältnis  $C_{3He}^{BT} / C_{3H}$  für das EM (enge Schraffur) bzw. PFM (weite Schraffur) resultieren.

#### 5.1.4 Vergleich und Interpretation der Modellalter verschiedener Datierungsmethoden

##### 5.1.4.1 Die Loisach

Wie aus Tab. 5.1 zu ersehen ist, schwanken die  $^3\text{H}$ -Modellalter für das Loisachwasser (Meßstelle Knorrsteg) beträchtlich mit der Jahreszeit. Als Ganzjahresmittelwert dieser durch die Schneeschmelze bedingten Variation dürfte ein Wert von unter zwei Jahren resultieren. Durch den fortwährenden atmosphärischen Kontakt steht das Flußwasser im Gasgleichgewicht mit der Atmosphäre, weswegen keine meßbaren  $^3\text{He}$ - und  $^{85}\text{Kr}$ -Überschüsse auftreten. Die auf diesen Edelgasisotopen basierenden Altersaussagen sollten daher den für Farbtracer-Datierungen angenommenen Anfangsbedingungen unterliegen.

##### 5.1.4.2 Oberes Stockwerk

Die mehr oder weniger signifikanten Differenzen zwischen den  $^3\text{H}$ -Modellaltern ( $T_{^3\text{H}}$  in Tab. 5.1) und den Edelgas-Modellaltern ( $T_{^{85}\text{Kr}}$ ,  $T_{^3\text{H}}$ ) entsprechen gut den für die Oberflächenwässer (Loisach, Kuhflucht) angenommenen Durchschnitts-Modellaltern im Infiltrationsgebiet (unter 2 a). Damit wird die Vorstellung gestützt, daß die Grundwasserneubildung im Oberen Stockwerk hauptsächlich über Bachversickerungen erfolgt. Wegen der durch die Voralterung bedingten, höheren  $^3\text{H}$ -Anfangswerte kann das  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Modellalter als untere Grenze der aus Edelgasisotopenmessungen bestimmten Grundwasser-Modellalter angesehen werden. Diese  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Modellalter von 1.5 bis 2 a stehen allerdings zunächst noch immer im Widerspruch zu den Grundwasser-Modellaltern, die sich aus den Abstandsgeschwindigkeiten von bis zu 60 m/d (Abb. 5-04) ergeben. Selbst wenn der Raum in der Nähe des Knorrsteges als In-



Grundwasserstockwerk zuzurechnen) weist Grundwasser mit erhöhten  $^3\text{He}$ -Modellaltern auf. Möglicherweise beginnt hier schon, bedingt durch die Eschenloher Festgesteinsschwelle (Abb. 5-01), das Grundwasser des Unteren Stockwerks in das Obere Stockwerk aufzustoßen.

Alle drei Pegel zeigen im Mittel keine über den Meßfehler hinausgehenden Anteile an in der Lithosphäre produziertem Helium. Wegen der kleinen Modellalter sind keine meßbaren, lokal produzierten Anteile ( $c_{4\text{He}}^{\text{GWL}}$ ; Gl. 4.02) zu erwarten: der Heliumflux der Erdkruste dürfte durch darunterbefindliche Schichten oder Grundwässer abgefangen werden.

#### 5.1.4.3 Unteres Stockwerk

Das Wasser des das Untere Stockwerk erschließenden Pegels 3 P 2 enthält Anteile von in der Lithosphäre produziertem Helium  $c_{4\text{He}}^{\text{prd}}$  (Tab. AIV.1, Anhang IV). Das nur Produktion im Grundwasserleiter selbst berücksichtigende  $^4\text{He}$ -Modellalter  $T_{\text{GWL}}$  (d.h.  $c_{4\text{He}}^{\text{prd}} = c_{4\text{He}}^{\text{GWL}}$ ) beläuft sich nach Gl. 2.03 mit:  $\Lambda = 1$ ,  $q = 2.1 \text{ g/cm}^3$ ,  $p = 0.25$ ,  $C_U = 1 \text{ } \mu\text{g/g}$ ,  $C_{\text{Th}} = 3 \text{ } \mu\text{g/g}$  auf 500 a, während das mit dem Heliumflux der Erdkruste nach Gl. 4.11 berechnete Modellalter  $T_{\text{Flux}}$  (d.h.  $c_{4\text{He}}^{\text{prd}} = c_{4\text{He}}^{\text{Kr}}$ ) zwischen 0.5 und 50 a beträgt (mit:  $h = 70 \text{ m}$ ,  $p = 0.25$ ). Diese Werte umfassen die auch mit den anderen Datierungsmethoden errechneten Modellalter.

Mit den Randbedingungen, daß

- das Infiltrationsgebiet im oberen Loischachtal nördlich von Garmisch liegt
- die Voralterung nach den  $^3\text{H}$ -Modellaltern ca. 2 a beträgt

- das Edelgasisotopen-Nullalter durch die infiltrierenden Oberflächenwässer (Loisach, Kuhflucht) gegeben ist und
- die Abstandsgeschwindigkeiten im Unteren Grundwasserstockwerk ca. 10 - 20 m/d betragen,

sind Modellalter von 3 - 6 a aus den  $^2\text{H}$ - und  $^3\text{H}$ -Datierungsmethoden und von 0 - 3 a aus den Edelgas-Datierungsmethoden zu erwarten. Dementgegen geht aus Tab. 5.1 hervor, daß sämtliche auf Isotopenmessungen beruhenden Datierungsmethoden einen innerhalb der Fehlergrenzen einheitlichen Modellalter-Bereich (EM) von 3.5 - 5.5 a für die Grundwässer des Unteren Stockwerks ergeben. Der Anteil  $j$  des mit den Farbmarkierungen erfaßten jüngeren Wassers (Modellalter  $T_{EM} = 2$  a) muß also auch hier durch das Exponentialmodell erklärt werden (für  $T_{EM} = 4.7$  a ist  $j \approx 35\%$ ). Andererseits muß für den Anteil älteren Wassers in Übereinstimmung mit SALVAMOSER (1982) ein weiteres Reservoir angenommen werden, dem dieses ältere Grundwasser entstammt. Aus den Anteilen der beiden Alterskomponenten (35 % und 65 %) kann gefolgert werden, daß dieses Reservoir vom Volumen her zu etwa zwei Dritteln an der Einspeisung von Grundwasser in das Untersuchungsgebiet im oberen Loisachtal beteiligt ist.

Da ein solches zweites Reservoir von hydrogeologischer Sicht her als nicht möglich erscheint, kann eine Erklärung für die hohen, auf den Edelgasmessungen beruhenden Modellalter noch in der Zumischung einer älteren Grundwasserkomponente gegeben sein, die dem Bereich noch unterhalb des Unteren Stockwerks (vgl. Abb. 5-01) entstammt. Die  $^3\text{He}$ -Gehalte der Proben von 3 P 2 begrenzen dann die für diese ältere Komponente in Frage kommenden  $^3\text{He}$ -Modellalter auf ca. 32 a (PFM) bzw. 100 a (EM). Weiterhin sind für Wasserproben aus diesem tiefliegenden Bereich  $^3\text{H}$ -Gehalte von etwa 10 TU nachgewiesen worden, so daß der Anteil der älteren Komponente 20 Prozent nicht überschreiten dürfte.

## 5.2 Das Untersuchungsgebiet Bliestal (Saarland)

### 5.2.1 Geologischer Aufbau, hydrogeologische und hydrologische Situation (aus: FORSTER, 1984)

Der Buntsandstein im Raum Saarbrücken, St. Ingbert, Homburg und Reinheim (Abb. 5-05) ist nach NW durch die südliche Rand-

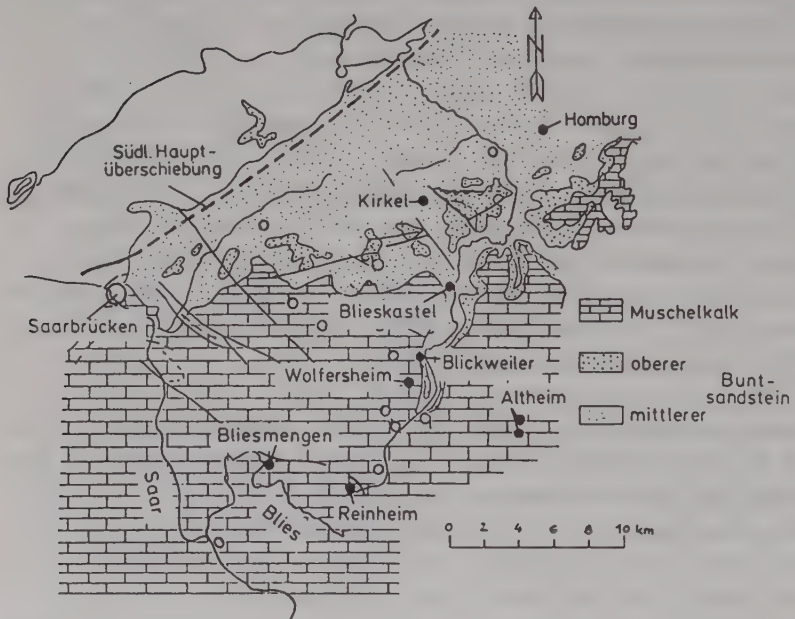


Abb. 5-05: Geologische Übersichtskarte der Umgebung des Bliestales (Saarland). Mit — und ---- ist der nachgewiesene bzw. vermutete Verlauf der "Hauptüberschiebung", sowie der von Klüften und Verwerfungen gekennzeichnet. (Nach: BINTZ et al., 1979)

Überschiebung und das Zutagetreten des Carbon begrenzt. Nach S wird er zunehmend durch Muschelkalk überlagert. Dieser Sandsteingrundwasserleiter liegt in der Saargemünd-Zweibrückener Triasmulde, deren Kern der Muschelkalk einnimmt. Der Buntsandstein ist als Hauptgestein den Schichten des "Rotliegenden", des "Stefan" und des "Westfal" aufgelagert. Abb. 5-06 stellt einen geologischen Schnitt durch die tief-liegenden Schichten des Bliestaales dar. Der Buntsandstein wird in den Unteren (su), den Mittleren (sm) und den Oberen Buntsandstein (so) untergliedert. Der südliche Teil des Buntsandstein-Grundwasserleiters ist mit Muschelkalk überdeckt.

Der Mittlere Buntsandstein stellt den wesentlichsten und mächtigsten Grundwasserleiter im Untersuchungsgebiet dar. Er besteht aus wechselnden Ablagerungen von grob- und feinkörnigen Sanden, die sich im Bereich des Bliestaales zu einem Grundwasserkörper mit über 400 m Mächtigkeit zusammensetzen. Vom Mittleren Buntsandstein leitet der Obere Buntsandstein mit einer Mächtigkeit bis zu 70 m in die verschiedenen Schichten des Muschelkalkes über.

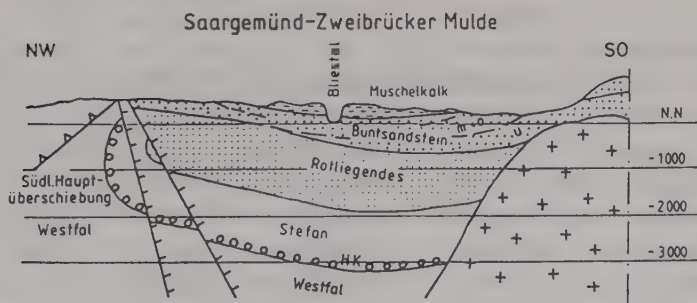


Abb. 5-06: Geologischer Schnitt durch die Saargemünd-Zweibrückener Triasmulde. Mit "HK" ist das Holzer Konglomerat, mit "u" und "m+o" der untere, der mittlere und obere Teil des Buntsandsteines bezeichnet. Durch "+" ist das tief-liegende Kristallin angedeutet. (Aus: BECKER, 1981)

Die Gewinnung von Trink- und Brauchwasser geschieht im südlichen Saarland im wesentlichen aus dem Grundwasserreservoir des Mittleren Buntsandsteines. Aus diesem Grundwasserleiter können im Jahr theoretisch bis zu 185 Mio. m<sup>3</sup> Wasser entnommen werden; dies entspricht der jährlich infiltrierten Niederschlagsmenge. Dieses Gebiet stellt das größte zusammenhängende Trinkwassergewinnungsgebiet im Saarland dar. Über 120 flache (Bohrtiefe weniger als ca. 100 m) und im Bereich des Bliestaales auch sehr tiefe Trinkwasserbohrungen erschließen den Mittleren Buntsandstein des Untersuchungsgebietes.

| Brunnen       | Entnahmedatum | Probenart    | Bezeichnung der Proben             |
|---------------|---------------|--------------|------------------------------------|
| Altheim 1     | 7.8.1982      | Gasprobe     | 1 <sub>G</sub>                     |
| " "           | 24.5.1985     | Wasserproben | 1 <sub>HI</sub> , 1 <sub>HII</sub> |
| " 2           | 23.4.1982     | Gasprobe     | 2 <sub>G</sub>                     |
| " "           | 24.5.1985     | Wasserproben | 2 <sub>HI</sub> , 2 <sub>HII</sub> |
| Blickweiler 5 | 14.8.1981     |              | 3                                  |
| " "           | 24.5.1985     | Wasserproben | 3 <sub>I</sub> , 3 <sub>II</sub>   |
| Blieskastel 1 | 12.8.1981     | Gasprobe     | 4                                  |
| Bliesmengen   | 24.5.1985     | Wasserproben | 5 <sub>I</sub> , 5 <sub>II</sub>   |
| Homburg 1     | 25.4.1982     | Gasprobe     | 6                                  |
| Kirkel 2      | 17.8.1981     | Gasprobe     | 7                                  |
| Reinheim      | 11.8.1981     | Gasprobe     | 8                                  |
| Wolfersheim 3 | 24.5.1985     | Wasserproben | 9 <sub>I</sub> , 9 <sub>II</sub>   |

Tab. 5.2: Art und Bezeichnung der auf ihre Heliumisotopengehalte untersuchten Proben aus dem Buntsandstein-Grundwasserleiter des Bliestaales (Saarland).

### 5.2.2 Zur Auswahl der beprobten Brunnen

Auf der Grundlage der Isotopenuntersuchungen von FORSTER (1984) wurden zur Beprobung Brunnen ausgewählt (siehe Abb. 5-05 und Tab. 5.2), deren Grundwässer entweder zwei Alterskomponenten aufweisen (Altheim 1 und 2, Bliesmengen) oder als Referenz für eine alte Komponente in Frage kommen (Blickweiler 5, Wolfersheim 3). Zusätzlich lagen noch Gasproben von früheren Entnahmen zum Zwecke der  $^{39}\text{Ar}$ -Messung vor (Altheim 1 und 2, Blieskastel 1, Homburg 1, Kinkel 2, Reinheim). Tab. 5.2 enthält auch die Bezeichnung der einzelnen Proben und deren Zuordnung zu den Brunnen. Werden im folgenden Probenbezeichnungen ohne die in Tab. 5.2 verwendeten Indizes angegeben, so handelt es sich um Mittelwerte aus verschiedenen Probenmessungen vom gleichen Brunnen.

### 5.2.3 Die altersmäßige Aufgliederung der Grundwasserproben aufgrund von $^2\text{H}$ -, $^3\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ -, $^{14}\text{C}$ -, $^{18}\text{O}$ -, $^{39}\text{Ar}$ - und $^{85}\text{Kr}$ -Messungen

Die aus den Meßwerten der Tab. AIV.2 (Anhang IV) gewonnenen Altersinterpretationen für die auf ihre Heliumisotopengehalte hin untersuchten Grundwässer sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Die Unterscheidung, ob ein Grundwasser holozänen Ursprungs sei oder nicht, wurde anhand von Abb. 5-07 getroffen: Die Gehalte an  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$  sind für die Proben 5 (Bliesmengen) und 9 (Wolfersheim) deutlich vom Gros der Meßwerte entlang der Niederschlagsgeraden zu geringeren Werten ( $\hat{=}$  kühleren klimatischen Verhältnissen) hin verschoben. Die  $^{14}\text{C}$ -Modellalter sind, bedingt durch die Unsicherheiten hinsichtlich des Anfangsgehaltes  $A_0$  (Gl. 1.01), mit zu kleinen Modellaltern hin anwachsenden Schwankungsbereichen bis zu 50 Prozent des Modellalters versehen. Die Bezeichnung "< 2000 a" wurde für korrigierte  $^{14}\text{C}$ -Gehalte gewählt, die innerhalb der Meßfehler

| Probe $^2\text{H}$ , $^{18}\text{O}$ | $^{14}\text{C}$ [a] | $^{39}\text{Ar}$ [a] | $^{85}\text{Kr}$ [a] | $^3\text{H}$ [a] | junge Komp. [a] | alte Komp. [a] |          |      |     |      |
|--------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|------------------|-----------------|----------------|----------|------|-----|------|
|                                      | PFM                 | EM                   | PFM                  | EM               | PFM             | EM             |          |      |     |      |
| 1G holozän                           | < 2000              | 115                  | 130                  | $\geq 25$        | $\approx 40$    | 5              | 7        | 30 % | 140 | 170  |
| 2H holozän                           | < 2000              | -                    | -                    | -                | $\geq 25$       | $\geq 60$      | -        | -    | -   | -    |
| 2G holozän                           | < 2000              | 430                  | 770                  | > 25             | > 60            | > 25           | > 60     | 5    | 7   | 2 %  |
| 2H holozän                           | < 2000              | -                    | -                    | -                | > 25            | > 60           | -        | -    | -   | -    |
| 3 *) holozän                         | 2000                | 4000                 | > 1000               | $\gg 25$         | $\gg 60$        | $\gg 25$       | $\gg 60$ | -    | -   | -    |
| 3H holozän                           | 2000                | -                    | -                    | -                | $\gg 25$        | $\gg 60$       | -        | -    | -   | -    |
| 4 holozän                            | 5000                | 12000                | > 1000               | $\gg 25$         | $\gg 60$        | $\gg 25$       | $\gg 60$ | -    | -   | -    |
| 5 *) nicht holoz.                    | 16500               | -                    | -                    | -                | > 25            | > 60           | -        | -    | -   | -    |
| 5H nicht holoz.                      | 16000               | -                    | -                    | -                | > 25            | > 60           | -        | -    | -   | -    |
| 6 holozän                            | 1000                | 2000                 | -                    | -                | > 25            | > 60           | -        | -    | -   | -    |
| 7 holozän                            | < 2000              | 110                  | 125                  | > 25             | > 60            | > 25           | > 60     | 13   | 30  | 15 % |
| 8 holozän                            | 7000                | 11500                | -                    | -                | $\gg 25$        | $\gg 60$       | -        | -    | -   | -    |
| 9H nicht holoz.                      | 8000                | 16000                | -                    | -                | $\gg 25$        | $\gg 60$       | -        | -    | -   | -    |

Tab. 5.3: Altersmäßige Aufgliederung der Bliestal-Grundwässer mit den aufgeführten Isotopenmethoden.  
(Nach: FORSTER, MOSER, LOOSLI, 1984)  
Mit "\*" markierte Probenbezeichnungen weisen auf Probenahmen hin, von denen keine Gas- oder Wasserproben für Heliumisotopenuntersuchungen vorlagen.

den Anfangsgehalten  $A_0$  entsprechen.  $^{39}\text{Ar}$ -Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze (Blickweiler 5 und Blieskastel 1) wurden mit der Altersangabe " $> 1000$  a" bewertet. Analoge Bedeutung haben die Angaben " $\gg 25$  a" (PFM) bzw. " $\gg 60$  a" (EM) hinsichtlich des  $^{85}\text{Kr}$ - und  $^3\text{H}$ -Gehaltes der Grundwasserproben.

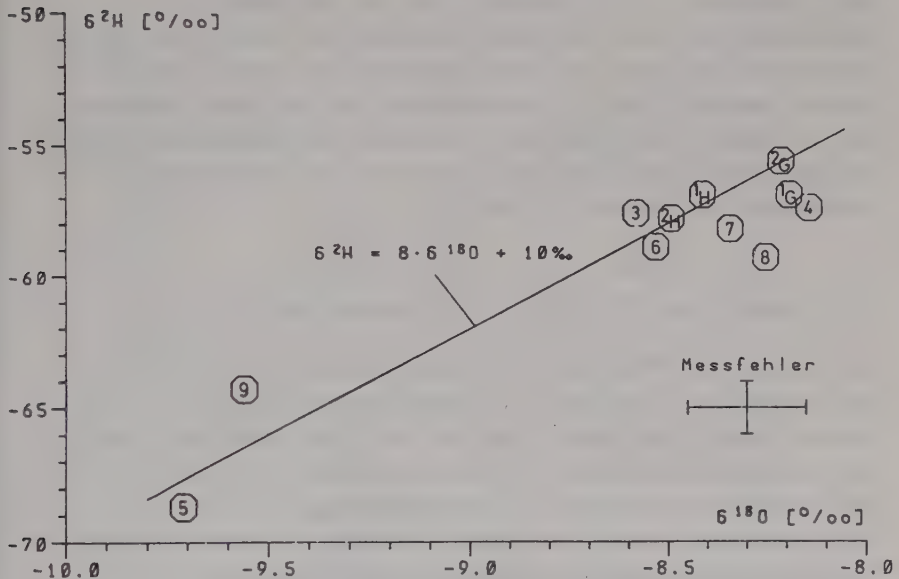


Abb. 5-07: Die Lage der Bliestal-Grundwässer im  $\delta^{2}\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm (bezogen auf SMOW). Die Gerade  $\delta^{2}\text{H}=8\cdot\delta^{18}\text{O}+10\text{‰}$  wird als Niederschlagsgerade bezeichnet, um die die Meßwerte für Wässer meteorischen Ursprungs angesiedelt sind. Die gegenüber der Mehrheit der Meßpunkte niedrigeren Werte der Proben aus 5 (Bliesmengen) und 9 (Wolfersheim) zeigen, daß Anteile dieser Wässer unter anderen (kühleren) klimatischen Bedingungen gebildet wurden (eventuell sogenannte Paläowässer).

Im Falle von "> 25 a" (PFM) und "> 60 a" (EM) wurden Konzentrationen der jeweiligen Isotope gemessen, die zwar oberhalb der Nachweisgrenze, aber unterhalb einer genaueren Datierbarkeit lagen. Datierungsmäßige Grenzfälle sind mit "≥" bezeichnet. Im rechten Teil der Tabelle sind die Aufgliederungen der Grundwässer in Zweikomponenten-Systeme wiedergegeben, die mit einer Ausnahme (5, Bliesmengen) auf der  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Methode in Kombination mit den  $^{39}\text{Ar}$ - und  $^{14}\text{C}$ -Werten basieren. Die Angaben beziehen sich auf die Modellalter und Volumenanteile der jungen Komponente und auf das Modellalter der alten Komponente. Die Werte für 5 (Bliesmengen) sind mit bestimmten Voraussetzungen für  $\delta^2\text{H}$ -,  $^{14}\text{C}$ - und  $^3\text{H}$ -Gehalte der beteiligten Komponenten abgeschätzt worden.

#### 5.2.4 Auswertung der Helium- und Neonmeßwerte

Die Helium- und  $^{20}\text{Ne}$ -Meßwerte sind in Anhang IV.2, Tab. AIV.2 mit aufgeführt. Die hinsichtlich excess air korrigierten Werte zeigt Abb. 5-08. Mit den Meßwerten der (innerhalb der Nachweisgrenzen)  $^3\text{H}$ -freien Proben 9, 3, 4 und 8 und dem Äquilibrierungspunkt als Stützstellen wurde die Produktionsgerade (siehe Abb. 4-03) nach dem in Abschn. 4.3.4 beschriebenen Verfahren gefittet: Für  $R_{3/4}^{\text{prd}} = 8.7 \cdot 10^{-8}$  ist die Standardabweichung dieser Stützstellen um diese Gerade kleiner als 1 ‰. Dieser Verhältniswert liegt innerhalb der für Krustenhelium typischen Grenzen. Aus der geringen Schwankungsbreite der Stützwerte um die Produktionsgerade kann gefolgert werden, daß keine bedeutenden Unterschiede im Heliumisotopenverhältnis der lokal produzierten und der zudiffundierten Helium-Anteile bestehen. Zusätzlich ist in Abb. 5-08 die 5.5 TU-Korrekturgerade eingezeichnet (vgl. Abb. 4-03).

Die datierungsrelevanten Heliumanteile der Grundwasserproben wurden mit den in Abschn. 4.4 genannten Methoden bestimmt.

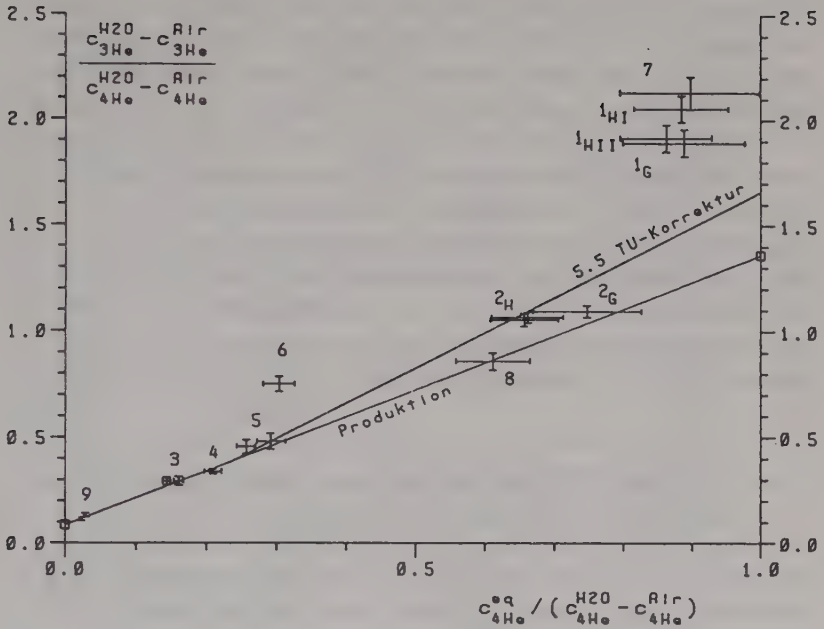


Abb. 5-08: Das um excess air korrigierte Heliumisotopenverhältnis der Bliestal-Grundwässer in Abhängigkeit von ihrem auf den Löslichkeitsanteil  $c_{4He}^{eq}$  normierten, reziproken  $^4He$ -Gehalt (ebenfalls um excess air korrigiert). Mit eingezeichnet sind die 5.5 TU-Korrekturgerade (gestrichelt; vgl. Abschn. 4.4.1.2) und die aus den Meßwerten für 9,3,4 und 8 und dem Äquilibrationsspunkt ( $1/R_{3/4}^{eq}$ ) berechnete Produktionsgerade. Die Lage der Meßwerte für die Brunnen 6,1 und 7 oberhalb dieser Geraden zeigt, daß sie einen Anteil  $c_{3He}^{BT}$  aus dem Zerfall von Bombentritium enthalten.

Sie sind zusammen mit den zur Datierung benötigten Parametern ( $^3\text{H}$ -Gehalt  $C_{3\text{H}}$ , Brunnen-Filterstrecke als Maß für die erschlossene Mächtigkeit  $h$  des wassergesättigten Grundwasserleiters), mit den Modellaltern ( $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Modellalter  $T^j$ ,  $^4\text{He}$ -Modellalter  $T_{\text{Flux}}$  nach Gl. 4.11,  $^4\text{He}$ -Modellalter  $T_{\text{prd}}$  nach Gl. 2.03) und mit dem prozentualen Anteil  $j$  der jungen Komponente in Tab. 5.4 aufgelistet. Für die Proben  $2_{\text{G}}$  und  $2_{\text{H}}$  (Altheim 2) und 5 (Bliesmengen) konnten für den Anteil  $c_{3\text{He}}^{\text{BT}^j}$  nur Maximalwerte abgeschätzt werden, da sich die Meßwerte innerhalb der Fehlergrenzen nicht von der Produktionsgeraden bzw. 5.5 TU-Korrekturgeraden abheben. In die Fehlerbereiche für  $T^j$  wurde die Unsicherheit des 5.5 TU-Wertes ( $\pm 1.5$  TU) nicht einbezogen.

#### 5.2.5 Vergleich der $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Modellalter mit den Ergebnissen der $^3\text{H}$ - und $^{85}\text{Kr}$ -Isotopendatierungen

Für die Proben 1 (Altheim 1) und 7 (Kirkel 2) stimmen die nach dem PFM errechneten  $^3\text{He}/^3\text{H}$ - und  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Modellalter überein, während zwischen den entsprechenden EM-Modellaltern merkliche Diskrepanzen auftreten. Abgesehen davon, daß das Fließsystem mit einem PFM möglicherweise besser beschrieben wird, können diese Unterschiede auch durch:

- einen geringeren Wert ( $< 5.5$  TU) für den natürlichen  $^3\text{H}$ -Untergrund und/oder
- eine unpassende  $^3\text{H}$ -Inputfunktion verursacht sein: Für die  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Datierung wurde nämlich eine aus Meßwerten für den Münchener Raum abgeleitete Inputfunktion verwendet, die unter Berücksichtigung des Kontinentaleffekts auf das Saarland umgerechnet wurde. Abb. 2-03 zeigt, daß eine solche Umrechnung zu wesentlich geringeren  $^3\text{H}$ -Gehalten im Modellalterbereich (EM) von ein bis zehn Jahren führt.

| Probe | $\sigma_{3\text{He}}^{\text{BTj}}$ [TU] |           | $C_{3\text{H}}$ [TU] | $T^j$ [a] |            | $j$ [%]  |       | $\sigma_{4\text{He}}^{\text{prd}} - 8 \sigma_{\text{Ncm}}^3$ [10 <sup>-8</sup> /g] | $h$ [m] | $T_{\text{Flux}}$ [a] | $T_{\text{prd}}$ [a] |
|-------|-----------------------------------------|-----------|----------------------|-----------|------------|----------|-------|------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------------------|----------------------|
|       | PFM                                     | EM        |                      | PFM       | EM         | PFM      | EM    |                                                                                    |         |                       |                      |
| 1G    | 6.0-13.5                                | 7.0-14.0  | 30.4+2.2             | 5+1.5     | 4+1.0      | 20-40    | 30-50 | 0.7- 1.1                                                                           | 108     | 1- 30                 | 1000- 1700           |
| 1H    | 10.0-16.0                               | 11.0-15.0 | 22.4+1.7             | 7+1.5     | 5+1.0      | 15-65    | 30-50 | 0.8- 1.5                                                                           | 108     | 1- 40                 | 1200- 2300           |
| 2G    | $\leq 3$                                |           | 1.4+0.5              | $\leq 25$ | $\leq 100$ | $\leq 6$ | ?     | 1.0- 2.0                                                                           | 105     | 1- 55                 | 1500- 3000           |
| 2H    | $\leq 5$                                |           | 1.9+0.6              | $\leq 30$ | $\leq 100$ | $\leq 8$ | ?     | 2.2- 2.6                                                                           | 105     | 2- 70                 | 3300- 4000           |
| 3     | -                                       |           | 0.3+0.5              | -         | -          | -        | -     | 23 - 27                                                                            | 100     | 20- 700               | 35000- 40000         |
| 4     | -                                       |           | 0.0+0.4              | -         | -          | -        | -     | 15 - 19                                                                            | 338     | 60- 1600              | 22000- 29000         |
| 5     | $\leq 4.5$                              |           | 1.5+0.5              | $\leq 30$ | $\leq 100$ | $\leq 6$ | ?     | 11 - 14                                                                            | 70      | 7- 250                | 16500- 21500         |
| 6     | 12.5-19.0                               | 13.0-19.5 | 23.2+2.8             | 9+2       | 7+2.5      | 15-30    | 25-35 | 12 - 15                                                                            | 200     | 20- 750               | 18000- 23000         |
| 7     | 9.5-17.5                                | 10.0-17.5 | 17.3+1.4             | 10+2.5    | 12+6.0     | 10-20    | 15-25 | 0.5- 0.7                                                                           | 31      | 0- 6                  | 750- 1100            |
| 8     | -                                       |           | 0.1+0.3              | -         | -          | -        | -     | 2.5- 3.1                                                                           | 80      | 2- 65                 | 3800- 4700           |
| 9     | -                                       |           | 0.3+0.4              | -         | -          | -        | -     | 156 -185                                                                           | 422     | 630-20000             | 235000-280000        |

Tab. 5.4: Die zur Datierung mittels Heliumisotopenmethoden erforderlichen Meßwerte und Parameter und die damit errechneten Modellalter für die Grundwasserproben des Saarländischen Buntsandstein-Grundwasserleiters.

Für einen geringeren Wert des  $^3\text{H}$ -Untergrundes spricht, daß der Meßpunkt für  $2_G$  (Altheim 2) unterhalb der 5.5 TU-Korrekturgeraden (vgl. Abb. 4-03) liegt. Die Lagen von  $2_{\text{HI}}$  und  $2_{\text{HII}}$  ließen sich etwa mit einer 4.5 TU-Korrektur vereinbaren.

Das Datierungsergebnis der  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Methode für die Probe 2 (Altheim 2) kann mit der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode nicht verglichen werden. Dies war angesichts des errechneten  $^3\text{He}$ -Anteils von  $c_{^3\text{He}}^{\text{BTj}} \leq 0.8 \text{ TU}$ , der innerhalb der Nachweisgrenze liegt, auch zu erwarten.

Die Meßpunkte der Proben 5 (Bliesmengen) können innerhalb des Meßfehlers auf der Produktions- oder der 5.5 TU-Korrekturgeraden liegen. Anhand der oberen Grenzen für das Modellalter  $T^j$  und der  $^3\text{H}$ -Outputfunktion (Abb. 1-02) kann der Anteil der im Modellalter-Bereich der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode liegenden Komponente mit weniger als 6 % (PFM) angegeben werden.

Auch die bisher nur mit  $^3\text{H}$ - und  $^{14}\text{C}$ -Methoden datierte Probe 6 (Homburg 1) ist aufgrund der Heliumisotopenwerte sowohl hinsichtlich ihrer Altersstruktur als auch ihrer Zusammensetzung wesentlich präziser als bei FORSTER (1984) bestimmbar: Die junge Komponente weist danach ein Modellalter von etwa 5 - 10 Jahren mit einem Anteil von 15 - 35 Prozent auf; die alte Komponente ist dem  $^{14}\text{C}$ -Gehalt entsprechend altersmäßig auf 800 - 3300 Jahre (PFM) einzugrenzen.

Zusammenfassend bestätigt die  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethode die mit der  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Methode im Rahmen der Nachweismöglichkeiten erhaltenen Modellalter und die Anteile junger Komponenten in Grundwässern, soweit deren Fließsysteme durch ein Zweibox-Modell mit einer jungen Komponente beschreibbar sind. Erwartungsgemäß erfahren allein auf  $^3\text{H}$ -Messungen beruhende Altersaussagen durch die Kombination mit Heliumisotopenmessungen eine wesentliche Präzisierung.

### 5.2.6 Vergleich der aus den in der Lithosphäre produzierten $^4\text{He}$ -Gehalten berechneten Modellalter mit den $^{14}\text{C}$ - und $^{39}\text{Ar}$ -Modellaltern

Zur Interpretation der  $^4\text{He}$ -Gehalte wurden in Abb. 5-09 die als  $c_{^4\text{He}}^{\text{prd}}$  bezeichneten  $^4\text{He}$ -Überschüsse in den Probenwässern bezogen auf den Löslichkeitsgehalt  $c_{^4\text{He}}^{\text{eq}}$  (vgl. Abb. 4-02) gegen die  $^{39}\text{Ar}$ - bzw.  $^{14}\text{C}$ -Modellalter aufgetragen. Zum Vergleich mit den aus dem Heliumflux der Erdkruste zu erwartenden  $^4\text{He}$ -Gehalten wurden die Filterstrecken in den jeweiligen Brunnen (näherungsweise die Mächtigkeit  $h$  des wassergesättigten Grundwasserleiters in Gl. 4.11) auf die maximal erschlossene Mächtigkeit des Grundwasserleiters (450 m) normiert:

$$\left[ \frac{c_{^4\text{He}}^{\text{prd}}}{c_{^4\text{He}}^{\text{eq}}} \right]^* := \frac{c_{^4\text{He}}^{\text{prd}}}{c_{^4\text{He}}^{\text{eq}}} \cdot \frac{h}{450 \text{ m}}$$

Die für den maximalen und minimalen Heliumflux in Abb. 5-09 verwendeten Werte sind in Abschn. 4.3.3 aufgeführt.

Wie aus Abb. 5-09 zu ersehen ist, enthalten alle Proben bis auf 9 (Wolfersheim 3) weniger  $^4\text{He}$ , als aus dem minimalem Heliumflux zu erwarten wäre. Folgende Erklärungsmöglichkeiten bieten sich an:

- a) Unter dem vom Brunnen erfaßten Grundwasserleiter liegt ein weiteres Grundwassersystem, das einen Teil des von unten zudiffundierenden Heliums abfängt. Im Extremfall gelangt so kein Heliumflux aus tieferen Lagen in das Brunnenwasser ( $c_{^4\text{He}}^{\text{Kr}} = 0$ ). In diesem Fall stammt das produzierte  $^4\text{He}$  allein aus dem Gestein des beprobten Grundwasserleiters ( $c_{^4\text{He}}^{\text{prd}} = c_{^4\text{He}}^{\text{GWL}}$ ), so daß die  $^{14}\text{C}$ - bzw.  $^{39}\text{Ar}$ -Modellalter mit dem  $^4\text{He}$ -Modellalter  $T_{\text{prd}}$  (siehe

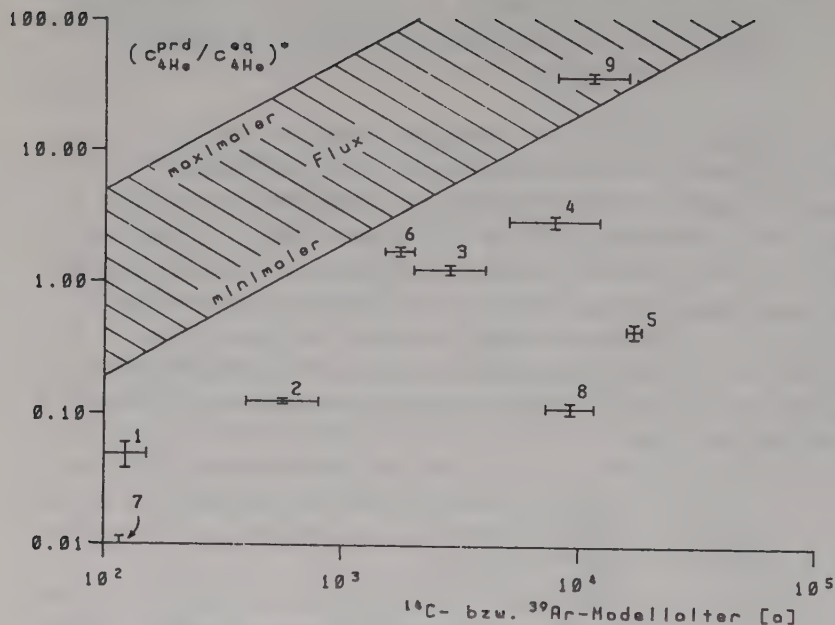


Abb. 5-09: Die in der Lithosphäre produzierten  $^4\text{He}$ -Anteile  $c_{^4\text{He}}^{\text{prd}}$  der Bliestal-Grundwässer in Abhängigkeit von den  $^{39}\text{Ar}$  bzw.  $^{14}\text{C}$ -Modellaltern dieser Grundwässer. Die  $^4\text{He}$ -Anteile sind auf den Löslichkeitsanteil  $c_{^4\text{He}}^{\text{eq}}$  bezogen und auf eine Mächtigkeit des Grundwasserleiters von 450 m normiert. Unter der Voraussetzung globaler Werte für den Heliumflux aus der Erdkruste (vgl. Abschn. 4.3.3) und vollständiger Erschließung des Grundwasserleiters durch die jeweiligen Brunnen sollten die Werte im schraffierten Bereich anzutreffen sein. Dies trifft lediglich für Probe 9 (Wolfersthal) zu, der auch die größte Bohrlochtiefe aufweist.

Tab. 5.4) übereinstimmen sollten. Im umgekehrten Fall müßten bei vollständiger Erfassung des Heliumfluxes durch das beprobte Fließsystem die  $^{14}\text{C}$ - und  $^{39}\text{Ar}$ -Modellalter mit dem  $^4\text{He}$ -Modellalter  $T_{\text{Flux}}$  übereinstimmen. In diese Vorstellung lassen sich alle Wässer mit Ausnahme der Probe 8 (Reinheim) einreihen (vgl. Tab. 5.4). Der Tiefe des Brunnens entsprechend kommt die Probe 9 (Wolfersheim 3) dem Extrem der vollständigen Erfassung des Heliumflux' am nächsten.

- b) Der Heliumflux wird durch eine Diffusionsbarriere unterhalb des Grundwasserleiters zurückgehalten und zu abseits gelegenen Senken (Undichtigkeiten in der Barriere wie Klüfte oder Bruchzonen) gedrängt. Die Mindestmenge an produziertem  $^4\text{He}$  wird dann wieder durch die Produktion im Grundwasserleiter selbst bestimmt. Ebenso sollten jedoch Grundwässer zu beobachten sein, die solche Senken überströmen und daher Heliumüberschüsse aufweisen, die noch über das durch den Heliumflux gesetzte Maß hinausgehen. Derartige Meßwerte liegen jedoch nicht vor, obwohl der Einzugsbereich der beprobten Grundwässer sich über ein Areal von mehr als  $100 \text{ km}^2$  erstreckt.
- c) Das Helium gelangt durch das Grundwasser in die Atmosphäre. Der Umfang diffusiver Verluste in die Atmosphäre wurde in Abschn. 4.3.2 abgeschätzt. Die Mächtigkeit des erschlossenen Grundwasserleiters und die  $^{39}\text{Ar}$ - und  $^{14}\text{C}$ -Grundwasser-Modellalter lassen diese Senke für alle Grundwässer mit Ausnahme der Proben 5 (Bliessmengen) und 8 (Reinheim) als unrealistisch erscheinen. Gerade diese beiden Brunnen fördern jedoch als einzige Wässer, deren  $^{14}\text{C}$ -Modellalter mit dem  $^4\text{He}$ -Modellalter  $T_{\text{prd}}$  entweder übereinstimmen (5) oder es sogar übertreffen (8). Von geologischer Seite wird diese Entgasungsmöglichkeit wegen der ausgeprägten Klüftigkeit der über dem Sandstein gelegenen Muschelkalkabdeckung, die auch als Erklärung der re-

zenten Komponente des Grundwassers in 5 (Bliesmengen) herangezogen werden kann, und wegen der Situation der Brunnen Bliesmengen und Reinheim in der Nähe von Störungen (Abb. 5-05), in denen von stark erhöhten Gasdurchlässigkeiten auszugehen ist (SEILER, 1986), als realistisch angesehen. Der Meßwert der Probe 8 (Reinheim) erscheint überhaupt nur mit Gasverlusten erklärbar, da der Meßpunkt in Abb. 5-08 nicht auf der 5.5 TU-Korrekturgeraden liegt.

Aus den  $^{14}\text{C}$ - bzw.  $^{39}\text{Ar}$ -Modellaltern und den in der Lithosphäre produzierten  $^4\text{He}$ -Überschüssen können somit Aussagen über eventuelle tiefergelegene Fließsysteme und deren Verbindung mit der Atmosphäre gemacht werden. Eine Datierung der Bliestal-Grundwässer mittels der  $^4\text{He}$ -Akkumulation erscheint aber insgesamt nur mit weitgehenden geologischen, hydrogeologischen und isotopehydrologischen Vorgaben möglich.

### 5.3 Der Stripa-Granit (Schweden)

Im Jahr 1977 wurde in einem aufgelassenen Bergwerk in Stripa (Schweden) ein Untersuchungsprogramm mit dem Ziel begonnen, den Granit auf seine Eignung zur Endlagerung von hochradioaktivem Abfall hin zu erkunden.

Minengänge auf dem 360 m- und 408 m-Niveau unter Geländeoberfläche waren Ausgangspunkte für zwei annähernd horizontale (N1 und E1 auf der 360 m-Sohle mit Längen von jeweils 300 m) und zwei vertikale Bohrungen (V1 von der 360 m-Sohle auf 916 m unter Gelände und V2 von der 408 m-Sohle auf 1230 m unter Gelände) in den Granit (Abb. 5-10). Die aus den Bohrkernen gewonnenen Uran- und Thoriumgehalte sowie die  $^3\text{H}$ -Gehalte der aus den Bohrlöchern geförderten Wässer sind in Tab. AIV.3 (Anhang IV) aufgeführt. Für die in die Bohrlöcher V1 und V2 eintretenden Wässer wurden aus den  $^{14}\text{C}$ - und

$^{36}\text{Cl}$ -Gehalten Modellalter ( $T_{14\text{C}}$ ,  $T_{36\text{Cl}}$ ) abgeschätzt (Tab. 5.5). Die Fehlergrenzen für diese Modellalterangaben dürften allerdings sehr weit zu setzen sein (bis zu 50 %).

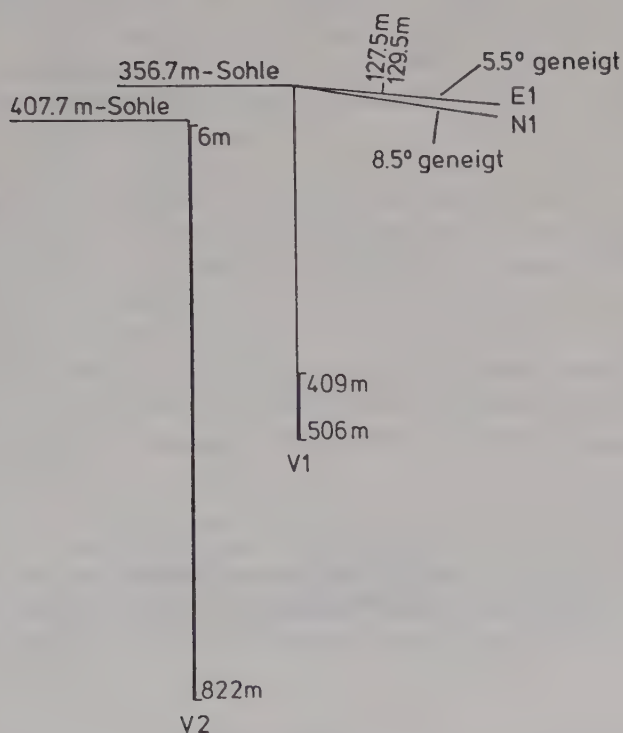


Abb. 5-10: Die Länge und relative Lage der Bohrungen E1, N1, V1 und V2 im Stripa-Granit (Schweden). Die für die Messung der Heliumisotopenverhältnisse untersuchten Bohrlochabschnitte sind durch verstärkte Linien hervorgehoben.

| Bohrloch                                        | E1          |         | V1      | V2      |         |
|-------------------------------------------------|-------------|---------|---------|---------|---------|
| Entnahme-<br>datum                              | 23.3.82     | 24.3.82 | 14.7.81 | 22.4.82 | 27.4.82 |
| Bohrloch-<br>bereich [m]                        | 127.5-129.5 |         | 409-506 | 6-822   |         |
| T <sub>prd</sub><br>[10 <sup>4</sup> a]         | 8           | 1.6     | 37      | 35      | 31      |
| T <sub>Fluxmin</sub><br>[10 <sup>4</sup> a]     | -           |         | 21      | 170     | 140     |
| T <sub>Fluxmax</sub><br>[10 <sup>4</sup> a]     | -           |         | 0.8 (4) | 6.4     | 5.5     |
| T <sub>prd+Fluxmax</sub><br>[10 <sup>4</sup> a] | -           |         | 0.8 (4) | 5.4     | 4.7     |
| T <sub>14C</sub> 1)<br>[10 <sup>4</sup> a]      | -           |         | 2       | 2       |         |
| T <sub>36Cl</sub> 1)<br>[10 <sup>4</sup> a]     | -           |         | 7       | 7       |         |

1) Aus: STRIPA (1985)

Tab. 5.5: Die unter verschiedenen Annahmen (siehe Text) berechneten <sup>4</sup>He-Modellalter im Vergleich mit den aus den <sup>14</sup>C- und <sup>36</sup>Cl-Gehalten abgeschätzten Modellaltern der Grundwässer im Stripa-Granit. Die eingeklammerten Werte gelten für eine Probennahme über die gesamte Bohrlochtiefe.

### 5.3.1 Auswertung der Helium- und Neonmeßwerte

Proben aus den Bohrungen E1, V1 und V2 wurden auf ihre <sup>4</sup>He- und <sup>20</sup>Ne-Gehalte sowie auf ihre Heliumisotopenverhältnisse hin untersucht (siehe Anhang IV, Tab. AIV.4). Die hohen <sup>4</sup>He-Überschüsse (Maximalwerte bis über das 35000fache des Löslichkeitsgehaltes  $c_{4He}^{eq}$ ) machten bis zu vier Volumenteilungen (siehe Abschn. 3.3.4) erforderlich; zudem liegen die Heliumisotopenverhältnisse nahe der Nachweisgrenze.

Wegen der hohen Heliumisotopengehalte sind Korrekturen des Löslichkeitsanteils nicht notwendig. Unter Annahme eines excess air-Anteils von  $c_{4\text{He}}^{\text{Air}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ Ncm}^3/\text{g}$  (errechnet aus Meßwerten der Tab. AIV.4 nach Gl. 4.06) ergibt sich für die Probe vom 23.3.82 aus dem Bohrloch El mit dem niedrigsten  $^4\text{He}$ -Gehalt ein Verhältnis  $c_{4\text{He}}^{\text{Air}}/c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ . Nach Abb. 4-01 wird durch diesen Luftanteil das Heliumisotopenverhältnis ( $R_{3/4}^{\text{H}_2\text{O}} \approx 5 \cdot 10^{-9}$ ) um 5 % verschoben. Da der Meßfehler über 13 % beträgt, bedarf es damit auch keiner excess air-Korrektur.

In Tab. AIV.4 (Anhang IV) sind neben den Meßwerten für die  $^{20}\text{Ne}$ -,  $^4\text{He}$ - und  $^3\text{He}$ -Gehalte und für das Heliumisotopenverhältnis auch die Werte für  $c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}/c_{4\text{He}}^{\text{eq}}$  angegeben. Damit werden die  $^4\text{He}$ -Modellalter mit Gl. 2.03 ( $T_{\text{prd}}$ ), Gl. 4.11 ( $T_{\text{Fluxmin}}$  und  $T_{\text{Fluxmax}}$ ) und der Kombination beider Gleichungen ( $T_{\text{prd+Fluxmax}}$ ) berechnet und in Tab. 5.5 aufgeführt. Die bezüglich des akkumulierten  $^4\text{He}$ -Anteils zugrundegelegten Annahmen sind dabei für

$T_{\text{prd}}$ :

Der akkumulierte  $^4\text{He}$ -Anteil entstammt der Produktion in der das Bohrloch umgebenden Lithosphäre. Jeder produzierte  $^4\text{He}$ -Kern gelangt in das Porenwasser ( $\Lambda = 1$ ; vgl. Gl. 2.03).

$T_{\text{Fluxmin}}$ :

Der  $^4\text{He}$ -Gehalt ist durch einen diffusiven Zustrom von Helium aus tiefer gelegenen Schichten (Erdkruste) zustande gekommen. Für das Modellalter wird die untere Grenze des globalen Heliumfluxes und dessen vollständige Erfassung durch das untersuchte Grundwasser vorausgesetzt.

$T_{\text{Fluxmax}}$ :

Es gilt die Erklärung für  $T_{\text{Fluxmin}}$  mit dem Unterschied, daß die obere Grenze des globalen Heliumfluxes Anwendung findet.

$T_{\text{prd+Fluxmax}}$ :

Der akkumulierte  $^4\text{He}$ -Anteil wird aus den in  $T_{\text{prd}}$  und in  $T_{\text{Fluxmax}}$  berücksichtigten Prozessen gebildet. Dieses Modellalter stellt unter den genannten Voraussetzungen hinsichtlich Produktion und Fluxen den Minimalwert unter den  $^4\text{He}$ -Akkumulationsaltern dar.

Wegen der Lage der Bohrung El (horizontal) erscheint für die dazugehörige Probe die Annahme sehr unwahrscheinlich, daß der Heliumflux in dem zuzuordnenden Tiefenintervall vollständig erfaßt wird. In Tab. 5.5 wurde daher auf Angaben zu Flux-Modellaltern verzichtet.

Die Fehlerbereiche der aus den Heliumisotopenverhältnissen ermittelten  $^3\text{He}$ -Gehalte (vgl. Tab. AIV.4, Anhang IV) übersteigen die nach dem EM zu erwartenden, höchstmöglichen  $^3\text{He}$ -Beiträge durch Bombentritium ( $< 100 \text{ TU}$ ; STRIPA, 1985). Die Angabe von  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Modellaltern ist demzufolge nicht möglich.

#### 5.3.2 Diskussion der Heliumisotopengehalte im Vergleich zu den $^3\text{H}$ -Gehalten und den $^{14}\text{C}$ - und $^{36}\text{Cl}$ -Modellaltern

Aus Tab. 5.5 ist zu ersehen, daß die aus der Annahme einer alleinigen Heliumproduktion in der das Bohrloch umgebenden Lithosphäre zu folgernden  $^4\text{He}$ -Modellalter auch unter Hinzunahme des minimalen Heliumfluxes weit außerhalb der durch  $^{14}\text{C}$ - und  $^{36}\text{Cl}$ -Datierungsergebnisse gesetzten Grenzen lie-

gen. Damit dürften unterhalb der erschlossenen Grundwässer keine Grundwasserbewegungen mehr stattfinden, die den Heliumflux aus den tiefer gelegenen Gesteinsschichten abfangen. Bei der Annahme der oberen Grenze des globalen Heliumfluxes wurde davon ausgegangen, daß der produktionsreiche Granit (die Produktion in seinem Gestein liegt eine Größenordnung über dem Durchschnitt für Granite; STRIPA, 1985) sich nach größeren Tiefen hin fortsetzt.

Der Unterschied der Flux-Modellalter für die Proben aus V1 und die aus V2 resultiert aus der dem beprobten Bohrlochintervall (Tab. 5.5) entsprechend angenommenen Mächtigkeit des erschlossenen Grundwasserleiters (V1: 100 m, V2: 815 m). Da aber für die aus höheren Lagen des Bohrlochs V1 stammenden Grundwässer ebenfalls nennenswerte  $^4\text{He}$ -Gehalte zu vermuten sind (vgl. STRIPA, 1985), ist als Mächtigkeit eher die volle Bohrlochlänge anzunehmen. Die in Tab. 5.5 aufgeführten Flux-Modellalter für die Grundwasserprobe aus V1 erhöhen sich dann um den Faktor 5. Damit würden die  $^4\text{He}$ -Akkumulationsalter  $T_{\text{Fluxmax}}$  und  $T_{\text{prd+Fluxmax}}$  für die Proben beider Bohrlöcher (V1 und V2) gut in dem durch die  $^{14}\text{C}$ - und  $^{36}\text{Cl}$ -Datierungsergebnisse vorgegebenen Bereich liegen.

Der in der Probe aus El gemessene  $^3\text{H}$ -Gehalt von über 40 TU (Tab. AIV.3, Anhang IV) bedeutet ein zumindest anteiliges Auftreten von rezentem Wasser. Mit Hilfe des EMs kann als obere Grenze für das  $^3\text{H}$ -Modellalter des rezenten Wassers ein Wert von 70 Jahren angesetzt werden. Zur Erklärung des  $^4\text{He}$ -Gehaltes muß bei maximalem Flux nach Gl. 4.11 mit der Porosität  $p = 0.5 \%$  und dem Anteil  $c_{4\text{He}}^{\text{H}_2\text{O}}$  aus Tab. AIV.4 (Anhang IV) eine Mächtigkeit des erschlossenen Aquifers von vier Metern gefordert werden. Da derartige Verhältnisse nicht ausgeschlossen werden können, erlaubt der  $^4\text{He}$ -Gehalt in diesem Fall keine Rückschlüsse auf zwei Komponenten verschiedenen Alters.

Aus dem in der lithosphärischen Umgebung des Grundwassers produzierten  $^4\text{He}$  und dem produzierten Heliumisotopenverhältnis kann ein  $^3\text{H}$ -Gleichgewichtsgehalt postuliert werden. Aus Gl. 2.03 ergibt sich mit  $C_U = 45 \mu\text{g/g}$ ,  $C_{Th} = 57 \mu\text{g/g}$  (Tab. AIV.3 im Anhang IV),  $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$  und  $p = 0.5 \%$  eine  $^4\text{He}$ -Akkumulation von  $c_{^4\text{He}}^{\text{GWL}} = 3.8 \cdot 10^{-9} \text{ Ncm}^3/\text{g}$  pro Jahr. Zusammen mit einem Wert von  $R_{3/4}^{\text{prd}} = 6 \cdot 10^{-9}$  für das produzierte Heliumisotopenverhältnis bedeutet das eine Produktion von knapp  $1 \cdot 10^{-2} \text{ TU/a } ^3\text{H}$  und einen  $^3\text{H}$ -Gleichgewichtswert unter 0.17 TU. Dieser Wert ist unter Verwendung oberer Grenzwerte für  $C_U$ ,  $C_{Th}$  und  $R_{3/4}^{\text{prd}}$  berechnet. Weiter wird impliziert, daß das gesamte produzierte  $^3\text{H}$  in gegenüber der Halbwertszeit kurzen Zeiträumen in das Porenwasser gelangt. Da auch keine wesentlichen Differenzen hinsichtlich des Heliumisotopenverhältnisses lokal produzierten und des diffusiv zuströmenden Heliums zu erwarten sind (die Gesteinsinformation setzt sich zu größeren Tiefen hin fort), stellt unter Berücksichtigung eines 20 %igen Fehlers für die Porosität der Wert von 0.2 TU von den Heliumisotopenmessungen her die obere Grenze der aus Produktion zu erwartenden  $^3\text{H}$ -Gehalte im Grundwasser der Stripa-Granite dar. Für die Wässer aus N1 und aus größeren Tiefen ( $> 500 \text{ m}$ ) von V2 wurden im Bereich unter 0.15 TU liegende, nachweisbare  $^3\text{H}$ -Gehalte gemessen. Die in V1 und in geringeren Tiefen von V2 erhaltenen  $^3\text{H}$ -Gehalte (V1: bis über 1 TU, V2: bis über 0.5 TU; STRIPA, 1985) müssen daher auf Anteile rezenten Wassers zurückgeführt werden.

## 5.4 Zusammenfassung der wesentlichen Aussagemöglichkeiten von Heliumisotopenmessungen an Grundwasserproben

### 5.4.1 Interpretation von $^4\text{He}$ -Gehalten

Die dominierende Quelle für die  $^4\text{He}$ -Überschüsse im Grundwasser ist der Heliumflux aus den tiefer gelegenen Schichten der Erdkruste. Ist das aus dem Heliumflux berechnete Modellalter im Vergleich mit anderen Datierungsmethoden geringer, kann auf ein Unterströmen des beprobten Grundwasserleiters durch tiefere Grundwassersysteme geschlossen werden. So konnte gezeigt werden (Abschn. 5.2), daß ein Brunnen (Wolferstheim 3), der mit seiner Tiefe in etwa die gesamte in Frage kommende Mächtigkeit des Grundwasserleiters erschließt, auch einen mit globalen Werten für den Heliumflux aus der Erdkruste vereinbaren  $^4\text{He}$ -Gehalt aufweist. Die Grundwasserproben der anderen, flacheren Brunnen dieses Gebietes zeigen klar darunter angesiedelte Werte. Dieses Nichtvorhandensein von produziertem  $^4\text{He}$  deutet auch im Oberen Grundwasserstockwerk des oberen Loisachtales (vgl. Abschn. 5.1) auf tiefergelegene Fließsysteme hin, die in Form des Unteren Grundwasserstockwerks und eines noch tiefer gelegenen Grundwasserfließsystems auch nachgewiesen worden sind.

Umgekehrt ist eine Datierung von Grundwässern aufgrund ihrer  $^4\text{He}$ -Gehalte nur sinnvoll, wenn tiefer gelegene Fließsysteme entweder auszuschließen oder detailliert angebbbar sind. Mit plausiblen Annahmen ergeben sich so für Grundwasserproben aus dem Stripa-Granit  $^4\text{He}$ -Modellalter, die gut mit den vorliegenden  $^{14}\text{C}$ - und  $^{36}\text{Cl}$ -Datierungsergebnissen vereinbar sind.

#### 5.4.2 Interpretation von $^3\text{He}$ -Gehalten

##### 5.4.2.1 $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethode

Bei der Datierung von Grundwässern aus dem oberen Loissachtal zeigte sich die  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethode in der Präzision der Altersaussage der  $^{85}\text{Kr}$ - (und auch der  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -) Methode überlegen. Diese Situation ist wahrscheinlich allgemein für die Grundwässer zutreffend, die mit Einboxmodellen beschreibbar sind und die keine über den Meßfehler hinausgehenden Beiträge an in der Lithosphäre produziertem  $^3\text{He}$  enthalten.

Wie das Beispiel des Saarländischen Buntsandstein-Grundwasserleiters zeigt, ist mit der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethode sowohl eine mengen- wie auch eine altersmäßige Differenzierung von Mischwassersystemen mit rezenter Komponente möglich. Die Genauigkeit der Differenzierung ist derjenigen der  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ -Methode ähnlich. Die Aussagefähigkeit hängt wesentlich vom Umfang der in der Lithosphäre produzierten Heliumanteile ab und davon, inwieweit das entsprechende Heliumisotopenverhältnis bekannt ist. Im Falle des Stripa-Granits kann zwar von einem bekannten Wert für dieses Heliumisotopenverhältnis ausgegangen werden, jedoch können die Einflüsse durch Produktion aus der umgebenden Lithosphäre auf den  $^3\text{He}$ -Gehalt des Grundwassers innerhalb des Datierungsbereichs der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode diejenigen aus dem Zerfall des Bombentritiums weit übertreffen. Die Anwendung der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Datierungsmethode ist daher generell durch die oft extremen Einflüsse der Diffusion und/oder der Heliumproduktion in der Lithosphäre beschränkt.

#### 5.4.2.2 Interpretation der lithosphärisch produzierten <sup>3</sup>He-Anteile

Wie für den Stripa-Granit ausgeführt, kann aus Heliumisotopenmessungen die <sup>3</sup>He-Produktionsrate in der Lithosphäre ermittelt werden. Die sich daraus ergebende Obergrenze für den so verursachten <sup>3</sup>H-Gehalt im Grundwasser gibt einen Anhaltspunkt für die Identifikation kleinster rezenter Anteile im Grundwasser eines produktionsreichen Grundwasserleiters.

## 6. Offene Fragen

### 6.1 Apparative Weiterentwicklung

Da für das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis in Grundwässern nur Meßwerte von  $5 \cdot 10^{-9}$  erreicht werden konnten, sollte versucht werden, die Nachweisgrenze zu senken. Dies kann beispielsweise über eine definierte Isotopenfraktionierung oder einen  $^3\text{He}$ -Spike erfolgen. Zur Untersuchung der Produktionsprozesse in der Lithosphäre ist für Grundwasserproben der Nachweis geringster  $^3\text{H}$ -Gehalte ( $< 0.1$  TU) zu führen.  $^3\text{H}$ -Nachweismethoden, bei denen die während einer definierten Lagerzeit des Probenwassers akkumulierte  $^3\text{He}$ -Menge gemessen wird, sind aus der Literatur bekannt und sollten auf hydrologische Problemstellungen übertragen werden.

### 6.2 Messungen und Interpretation von $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnissen

Für das Gebiet des Saarländischen Buntsandstein-Grundwasserleiters erwies sich das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des aus tiefen Schichten der Erdkruste hinzudiffundierten Heliums als konstant. Für punktuelle Untersuchungen in anderen Gebieten ist es von grundlegendem Interesse, ob dieser Verhältniswert nur lokale Gültigkeit besitzt, oder ob er übergreifend anwendbar ist. Dazu ist eine großflächige Untersuchung von Grundwässern verschiedenster Grundwasserleiter durchzuführen.

Weiterhin stehen noch systematische Untersuchungen von Grundwassersystemen aus, die einem Zustrom von Mantelhelium ausgesetzt sind. Für den Umfang des Mantelheliumanteils könnten Messungen der Isotopengehalte an  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{21}\text{Ne}$  und  $^{22}\text{Ne}$  Anhaltspunkte liefern, da diese Isotope im Erdmantelmaterial ebenso wie auch die Heliumisotope in gegenüber der Atmosphäre verschobenen Isotopenverhältnissen auftreten.

### 6.3 Interpretation von $^4\text{He}$ -Gehalten

In der vorliegenden Arbeit fanden für den Heliumflux global ermittelte Werte Verwendung. Um genauere Altersaussagen treffen zu können und um eventuelle tiefer gelegene Fließsysteme quantitativ abschätzen zu können, sind Kenntnisse des lokalen Heliumflux' erforderlich. Eine weitere Präzisierung der Heliumflux-Modellalter könnte durch die Berücksichtigung anderer hydrologischer Modelle als nur des Piston-Flow-Modells des Fließsystems erfolgen.

Anhang I: Charakteristische Eigenschaften und Meß-Standards  
ausgewählter Umweltisotope

| Isotop           | Halbwerts-<br>zeit<br>[a] | Entstehung<br>1) | Vorkommen im<br>Wasser                                        | natürliche Häufigkeit<br>in Grundwässern |
|------------------|---------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <sup>2</sup> H   | stabil                    | N                | <sup>2</sup> H <sup>1</sup> HO                                | (90-170)·10 <sup>-6</sup>                |
| <sup>3</sup> H   | 12,43                     | N,K              | <sup>3</sup> H <sup>1</sup> HO                                | 0 - 2·10 <sup>-17</sup>                  |
| <sup>3</sup> He  | stabil                    | N,K              | gelöstes Gas                                                  | 1·10 <sup>-8</sup> - 1·10 <sup>-5</sup>  |
| <sup>4</sup> He  | stabil                    | N                | gelöstes Gas                                                  | 1 - 1·10 <sup>-6</sup>                   |
| <sup>13</sup> C  | stabil                    | N                | <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> , <sup>13</sup> CO <sub>3</sub> | (1096-1132)·10 <sup>-5</sup>             |
| <sup>14</sup> C  | 5730                      | N,K              | <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> , <sup>14</sup> CO <sub>3</sub> | 0 - 1,2·10 <sup>-12</sup>                |
| <sup>18</sup> O  | stabil                    | N                | <sup>18</sup> O                                               | (188-201)·10 <sup>-5</sup>               |
| <sup>32</sup> Si | 100-700                   | N                | <sup>32</sup> SiO <sub>2</sub>                                | 0 - 2·10 <sup>-16</sup>                  |
| <sup>36</sup> Cl | 3·10 <sup>5</sup>         | N,K              | Cl <sup>-</sup>                                               | 0 - 2·10 <sup>-12</sup>                  |
| <sup>39</sup> Ar | 269                       | N                | gelöstes Gas                                                  | 0 - 2·10 <sup>-14</sup>                  |
| <sup>81</sup> Kr | 2,1·10 <sup>5</sup>       | N                | gelöstes Gas                                                  | 0 - 6·10 <sup>-13</sup>                  |
| <sup>85</sup> Kr | 10,76                     | K                | gelöstes Gas                                                  | 0 - 3·10 <sup>-10</sup>                  |

1) N: natürlich, K: kerntechnisch erzeugt

2) <sup>4</sup>He<sub>eq</sub>: der sich im Oberflächenwasser bei atmosphärischem Kontakt einstellende <sup>4</sup>He-Gehalt

Tab. A1.1: Charakteristische Eigenschaften ausgewählter Umweltisotope  
(Aus: MOSER & RAUERT, 1985; ergänzt)

| Isotop           | Standard bzw.<br>Einheit                                                                                  | Aktivität 3) oder<br>Isotopengehalt                      | Nachweisgrenze<br>4)<br>[%] |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------|
| $^2\text{H}$     | SMOW : Standard Mean Ocean Water<br>V-SMOW : Vienna-Smow<br>SLAP : Standard Light Antarctic Precipitation |                                                          | 0.2                         |
| $^3\text{H}$     | 1 TU                                                                                                      | $1 \cdot 10^{-18} \# \text{H} / \# \text{H}$             | 2                           |
| $^3\text{He}$    | (1 TU) 5)                                                                                                 | $2.49 \cdot 10^{-15} \text{Ncm}^3 / \text{gH}_2\text{O}$ | 1                           |
| $^4\text{He}$    | 1 HeAU                                                                                                    | $1 \text{Ncm}^3 / \text{gH}_2\text{O a}$                 | 1                           |
| $^{13}\text{C}$  | PDB : Peedee Belemnite<br>NBS 20                                                                          |                                                          | 0.05                        |
| $^{14}\text{C}$  | $100\% \text{ } ^{14}\text{C}_{\text{mod}}$                                                               | $13.56 \text{ dpm } ^{14}\text{C} / \text{gC}$           | 0.5                         |
| $^{18}\text{O}$  | Standards siehe $^2\text{H}$                                                                              |                                                          | 0.03                        |
| $^{32}\text{Si}$ | -                                                                                                         | $300-650 \text{ dpm } ^{32}\text{Si} / \text{kgSiO}_2$   | 1                           |
| $^{36}\text{Cl}$ | -                                                                                                         | $2.8 \cdot 10^9 \# \text{ } ^{36}\text{Cl} / \text{gCl}$ | 0.1                         |
| $^{39}\text{Ar}$ | $100\% \text{ } ^{39}\text{Ar}$                                                                           | $0.11 \text{ dpm } ^{39}\text{Ar} / \text{lAr}$          | 4                           |
| $^{81}\text{Kr}$ | -                                                                                                         | $0.1 \text{ dpm } ^{81}\text{Kr} / \text{mlKr}$          | ?                           |
| $^{85}\text{Kr}$ | $100\% \text{ } ^{85}\text{Kr}_{\text{mod}}$                                                              | $32 \text{ dpm } ^{85}\text{Kr} / \text{mlKr}$           | 3                           |

3) dpm: disintegrations per minute

4) bezogen auf die natürliche Häufigkeit in rezentem Grundwasser.

5) Weil  $^3\text{He}$  das Zerfallsprodukt des  $^3\text{H}$  ist, wurde hier dessen Einheit übernommen.

Tab. AI.2: Standards und Maßeinheiten für ausgewählte Umweltisotope  
(Aus: MOSER & RAUERT, 1980; ergänzt)

## Anhang II: Zur Delta-Notation von Isotopengehaltswerten

Häufig ist die Angabe eines Absolutgehaltes für ein Isotop I aufgrund des Meßprozesses nicht möglich oder auch der Fragestellung wegen einfach nicht sinnvoll. Insbesondere im zweiten Fall wird die dann interessierende Abweichung  $\Delta C$  des gemessenen Isotopengehaltes  $C_I^{\text{meas}}$  in Bezug auf einen Normgehalt dieses Isotops  $C_I^{\text{eq}}$  angegeben durch

$$\Delta C = (C_I^{\text{meas}}/C_I^{\text{eq}} - 1) \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. AII.1}).$$

In dieser Arbeit wird  $C_I^{\text{eq}}$  (soweit es nicht speziell anderslautend definiert sein sollte) als die Konzentration des Isotops bezeichnet, die sich unter Berücksichtigung der Höhenlage bei einer Temperatur von  $\vartheta = 8^\circ \text{C}$  und einer Salinität von 0 ‰ im Oberflächenwasser löst (equilibrium: atmosphärischer Gleichgewichtswert).

Vorgänge, die die Konzentration eines Isotops  $C_I$  gegenüber der des Isotops  $C_J$  verändern, lassen sich über das Isotopenverhältnis  $C_I/C_J$  beschreiben. Als Maß für die auf das Isotop  $C_I$  bezogene Abweichung  $\delta C_I$  des gemessenen Isotopenverhältnisses  $(C_I/C_J)^{\text{meas}}$  vom Bezugsverhältnis  $(C_I/C_J)^{\text{Std}}$  wird bezeichnet

$$\delta C_I = \left[ \frac{(C_I/C_J)^{\text{meas}}}{(C_I/C_J)^{\text{Std}}} - 1 \right] \cdot 100 \% \quad \text{oder} \quad \left[ \frac{(C_I/C_J)^{\text{meas}}}{(C_I/C_J)^{\text{Std}}} - 1 \right] \cdot 1000 \text{‰} \quad (\text{Gl. AII.2}).$$

Als  $(C_I/C_J)^{\text{Std}}$  wird in dieser Arbeit verwendet

a) für  $\delta^3\text{He}$  (in [‰])

das Heliumisotopen-Verhältnis der unteren Atmosphäre:

$$(C_{3\text{He}}/C_{4\text{He}})^{\text{Std}} := (C_{3\text{He}}^{\text{Air}}/C_{4\text{He}}^{\text{Air}})^{\text{Air}} = 1.384 \cdot 10^{-6}$$

und

b) für  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  (in [‰])

der jeweilige in Anhang I, Tab. AI.2 aufgeführte Standardwert.

Anhang III: Zusammenstellung und Quellennachweise der Daten  
für die verwendeten <sup>3</sup>H-Inputfunktionen

III.1 Wiener Input

Niederschlag:

die Werte einer dem jeweiligen Untersuchungsgebiet möglichst nahegelegenen Niederschlagsmeßstation

<sup>3</sup>H-Gehalte:

|           |                     |                     |
|-----------|---------------------|---------------------|
| bis 1953  | : 10 TU             |                     |
| 1954-1960 | : Ottawa-Werte,     | IAEA (1969),        |
|           | auf Wien korrigiert | DAVIS et al. (1967) |
| 1961-1979 | : Wiener Werte      | IAEA (1969-1983)    |
| 1980-1985 | : Wiener Werte      | RAUERT (1986)       |

III.2 Saarland-Input

Niederschlag:

|           |                       |                 |
|-----------|-----------------------|-----------------|
| 1951-1955 | : Meßstation Mannheim | DWD (1951-1985) |
| 1956-1985 | : Meßstation Homburg  | DWD (1951-1985) |

<sup>3</sup>H-Gehalte:

|           |                          |                      |
|-----------|--------------------------|----------------------|
| bis 1953  | : 5.5 TU                 | ROETHER (1967)       |
| 1954-1961 | : Ottawa-Werte, auf Wien | IAEA (1969),         |
|           | und Kontinentaleffekt-   | DAVIS et al. (1967), |
|           | korrigiert               | WEISS et al. (1979)  |
| 1961-1970 | : Wiener Werte, korri-   | IAEA (1969-1975),    |
|           | giert um den Kontinen-   | WEISS et al. (1979)  |
|           | taleffekt                |                      |
| 1971-1975 | : Stuttgarter Werte,     | IAEA (1975-1979)     |
|           | ebenso korrigiert        |                      |

|           |                                                             |                               |
|-----------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1976      | : Mittel aus Koblenzer<br>und korrigierten<br>Wiener Werten | IAEA (1983)                   |
| 1977      | : Mittel aus Koblenzer<br>und Karlsruher Werten             | IAEA (1983)                   |
| 1978-1983 | : Mittel aus Karlsruher<br>und Trierer Werten               | IAEA (1983),<br>KRAUSE (1981) |
| 1984-1985 | : korrigierte Wiener<br>Werte                               | RAUERT (1986)                 |

Anhang IV: Für die altersmäßige Interpretation von Grundwässern verwendete Isotopen-Meßwerte

IV.1 Ergebnisse für die Grundwässer des oberen Loisschichtes

| Brunnen<br>(Bereich)      | Entnahme-<br>datum | $C_{3H}$<br>[‰]  | $C_{85Kr}$<br>[‰/ml Kr] | $C_{20Ne}$<br>[10 <sup>-7</sup> Norm <sup>3</sup> /g] | $ptd$<br>$C_{4He}$<br>[10 <sup>-8</sup> Norm <sup>3</sup> ·l <sup>-1</sup> ] | $H_2O$<br>$R_3/4$<br>[10 <sup>-6</sup> ] | $BT$<br>$C_{3He}$<br>[‰]         | $BT$<br>$C_{3He} / C_{3H}$             |
|---------------------------|--------------------|------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
| <u>Oberes Stockwerk</u>   |                    |                  |                         |                                                       |                                                                              |                                          |                                  |                                        |
| 2 RP 3*)                  | 18.09.79           | 98.5 $\pm$ 6.5   | 31.9 $\pm$ 3.2          | -                                                     | -                                                                            | -                                        | -                                | -                                      |
| 1 RP 5                    | 18.09.85           | 43.3 $\pm$ 3.8   | -                       | 2.05 $\pm$ 0.05<br>2.40 $\pm$ 0.07                    | 0.01 $\pm$ 0.23<br>0.29 $\pm$ 0.38                                           | 1.568 $\pm$ 0.011<br>1.572 $\pm$ 0.013   | 4.4 $\pm$ 0.3<br>5.5 $\pm$ 0.2   | 0.101 $\pm$ 0.012<br>0.127 $\pm$ 0.012 |
| 5 RP 2                    | 18.09.85           | 42.8 $\pm$ 3.9   | -                       | 2.05 $\pm$ 0.05<br>2.01 $\pm$ 0.07                    | 0.01 $\pm$ 0.23<br>0.37 $\pm$ 0.34                                           | 1.566 $\pm$ 0.011<br>1.574 $\pm$ 0.011   | 4.3 $\pm$ 0.3<br>4.7 $\pm$ 0.3   | 0.101 $\pm$ 0.012<br>0.109 $\pm$ 0.012 |
| 4 R I                     | 18.09.85           | 43.0 $\pm$ 3.6   | -                       | 2.02 $\pm$ 0.04<br>2.10 $\pm$ 0.06                    | 0.09 $\pm$ 0.27<br>0.28 $\pm$ 0.33                                           | 1.632 $\pm$ 0.013<br>1.618 $\pm$ 0.023   | 5.7 $\pm$ 0.4<br>5.8 $\pm$ 0.6   | 0.133 $\pm$ 0.015<br>0.136 $\pm$ 0.018 |
| <u>Unteres Stockwerk:</u> |                    |                  |                         |                                                       |                                                                              |                                          |                                  |                                        |
| Brunnen 6*)               | 10.10.78           | 125.5 $\pm$ 13.9 | 22.6 $\pm$ 2.7          | -                                                     | -                                                                            | -                                        | -                                | -                                      |
| 3 P 2                     | 18.09.85           | 49.9 $\pm$ 4.1   | -                       | 2.18 $\pm$ 0.05<br>2.03 $\pm$ 0.07                    | 0.69 $\pm$ 0.34<br>1.03 $\pm$ 0.32                                           | 2.308 $\pm$ 0.012<br>2.400 $\pm$ 0.015   | 28.0 $\pm$ 2.7<br>31.8 $\pm$ 2.7 | 0.56 $\pm$ 0.07<br>0.64 $\pm$ 0.07     |

\*) Aus: SALVADOSER (1982)

Tab. ANV.1: Isotopen-Meßwerte der Grundwässer im oberen Loisschicht

# IV.2 Ergebnisse für die Blietstal-Grundwässer

| Brunnen | Entnahmedatum | $\delta^2\text{H}$<br>[‰] | $\delta^{18}\text{O}$<br>[‰] | $\delta^{13}\text{C}$<br>[‰] | $\text{C}_{14}\text{C}$<br>[‰mod] | $\text{C}_{39}\text{Ar}$<br>[‰mod] | $\text{C}_{85}\text{Kr}$<br>[‰m/ml Kr] | $\text{C}_3\text{H}$<br>[TU] | $\frac{\text{H}_2\text{O}-\text{Air}}{\text{He}}$ |                                                   | $\frac{\text{C}_{85}\text{Kr}}{\text{He}}$ | $\text{C}_{20}\text{Ne}$<br>[ $10^{-7}\text{Nm}^3/\text{g}$ ] |
|---------|---------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|         |               |                           |                              |                              |                                   |                                    |                                        |                              | $\frac{\text{H}_2\text{O}-\text{Air}}{\text{He}}$ | $\frac{\text{H}_2\text{O}-\text{Air}}{\text{He}}$ |                                            |                                                               |
| *) 1G   | 7.8.82        | -56.9                     | -8.20                        | -12.8                        | 62.0±3.5                          | 74.6±3.0                           | 7.11±4%                                | 30.4±2.2                     | 1.89 ±0.07                                        | 0.888±0.009                                       | 0.888±0.009                                | 2.09±0.09                                                     |
| 1HI     | 24.5.85       | -56.9                     | -8.37                        | -                            | -                                 | -                                  | -                                      | 22.4±1.7                     | 2.06 ±0.07                                        | 0.884±0.007                                       | 0.884±0.007                                | 2.11±0.06                                                     |
| 1HII    |               |                           |                              |                              |                                   |                                    |                                        |                              | 1.92 ±0.07                                        | 0.862±0.007                                       | 0.862±0.007                                | 2.16±0.05                                                     |
| *) 2G   | 23.4.82       | -55.6                     | -8.21                        | -12.5                        | 48.8±3.5                          | 33.4±2.0                           | 0.3 ±6%                                | 1.4±0.5                      | 1.10 ±0.03                                        | 0.747±0.008                                       | 0.747±0.008                                | 1.80±0.08                                                     |
| 2HI     | 24.5.85       | -57.8                     | -8.49                        | -12.7                        | 52.0±2.8                          | -                                  | -                                      | 1.9±0.6                      | 1.07 ±0.03                                        | 0.661±0.005                                       | 0.661±0.005                                | 2.11±0.06                                                     |
| 2HII    |               |                           |                              |                              |                                   |                                    |                                        |                              | 1.06 ±0.03                                        | 0.656±0.005                                       | 0.656±0.005                                | 2.16±0.05                                                     |
| *) 3    | 14.8.81       | -57.4                     | -8.15                        | -12.7                        | 38.7±1.5                          | 3.3                                | 0.02±60%                               | 0.4±0.7                      | -                                                 | -                                                 | -                                          | -                                                             |
| 3I      | 24.5.85       | -57.6                     | -8.58                        | -12.8                        | 43.1±2.9                          | -                                  | -                                      | 0.3±0.5                      | 0.293±0.028                                       | 0.144±0.006                                       | 0.144±0.006                                | 2.19±0.06                                                     |
| 3II     |               |                           |                              |                              |                                   |                                    |                                        |                              | 0.294±0.021                                       | 0.161±0.007                                       | 0.161±0.007                                | 2.22±0.05                                                     |
| *) 4    | 12.8.81       | -57.4                     | -8.14                        | -16.2                        | 30.3±2.8                          | 2.9                                | 0.11±7%                                | 0.0±0.4                      | 0.339±0.012                                       | 0.209±0.012                                       | 0.209±0.012                                | 2.25±0.08                                                     |
| 5I      | 24.5.85       | -68.7                     | -9.71                        | -9.6                         | 9.9±2.7                           | -                                  | -                                      | 1.5±0.5                      | 0.46 ±0.04                                        | 0.291±0.019                                       | 0.291±0.019                                | 3.49±0.10                                                     |
| 5II     |               |                           |                              |                              |                                   |                                    |                                        |                              | 0.48 ±0.03                                        | 0.256±0.013                                       | 0.256±0.013                                | 3.66±0.09                                                     |
| *) 6    | 25.4.82       | -58.9                     | -8.53                        | -20.0                        | 65.2±4.5                          | -                                  | -                                      | 23.2±2.8                     | 0.75 ±0.04                                        | 0.303±0.022                                       | 0.303±0.022                                | 2.48±0.13                                                     |
| *) 7    | 17.8.81       | -58.2                     | -8.34                        | -22.1                        | 91.0±6.5                          | 75.5±4.8                           | 1.5 ±5%                                | 17.3±1.4                     | 2.13 ±0.08                                        | 0.90 ±0.10                                        | 0.90 ±0.10                                 | 2.02±0.06                                                     |
| *) 8    | 11.8.81       | -59.3                     | -8.25                        | -11.4                        | 21.6±1.4                          | -                                  | -                                      | 0.1±0.3                      | 0.86 ±0.04                                        | 0.61 ±0.06                                        | 0.61 ±0.06                                 | 2.07±0.06                                                     |
| 9I      | 24.5.85       | -63.4                     | -9.56                        | -10.4                        | 23.4±2.8                          | -                                  | -                                      | 0.3±0.4                      | 0.132±0.004                                       | 0.028±0.002                                       | 0.028±0.002                                | 2.18±0.06                                                     |
| 9II     |               |                           |                              |                              |                                   |                                    |                                        |                              | 0.111±0.005                                       | 0.023±0.001                                       | 0.023±0.001                                | 2.41±0.08                                                     |

\*) Mit Ausnahme der He- und Ne-Isotopen-Angaben sind die Werte FORSTER, MOSER, LOOSLI (1984) entnommen.

\*\*) Die Brunnen sind gemäß Tab. 5.2 bezeichnet.

Tab. IV.2: Isotopen-Messwerte der Blietstal-Grundwässer

IV.3 Ergebnisse für Grundwässer und Gestein des  
Stripa-Granits (Schweden)

| Bohrloch | Bohrloch-<br>bereich<br>[m] | C <sub>U</sub><br>[µg/g] | C <sub>Th</sub><br>[µg/g] | C <sub>3H</sub><br>[TU] | Datum   |
|----------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|---------|
| E1       | 22.37- 22.43                | 26.7+ 0.2                | 48.9+0.9                  | -                       |         |
|          | 286.41-286.47               | 43.4+ 0.3                | 50.3+0.9                  | -                       |         |
|          | 127.5 -129.5                | -                        | -                         | 42.6 +3.1               | 23.3.82 |
| V1       | 25.51-498.25                | 44.6+10.4                | 50.4+4.5                  | -                       |         |
|          | 409 -506                    | -                        | -                         | 0.7 +0.1                | 28.8.81 |
| V2       | 0.97-817.53                 | 43.6+ 3.7                | 56.5+6.1                  | -                       |         |
|          | 6 -822                      | -                        | -                         | 0.95+0.14               | 21.4.82 |

Tab. AIV.3: Die Uran- und Thoriumgehalte C<sub>U</sub> und C<sub>Th</sub> der Bohrkerne des Stripa-Granits. Die <sup>3</sup>H-Gehalte beziehen sich auf das im genannten Bohrlochbereich angetroffene Grundwasser. (Aus: STRIPA, 1985)

| Bohrloch | Entnahme-<br>datum | Bohrloch-<br>Bereich | H <sub>2</sub> O<br>c <sub>20Ne</sub><br>[10 <sup>-7</sup> NmL/g] | H <sub>2</sub> O<br>c <sub>4He</sub><br>[10 <sup>-4</sup> NmL/g] | H <sub>2</sub> O<br>R <sub>3/4</sub><br>[10 <sup>-9</sup> ] | H <sub>2</sub> O<br>c <sub>3He</sub><br>[TU] | H <sub>2</sub> O, eq<br>c <sub>4He</sub> /c <sub>4He</sub><br>[10 <sup>3</sup> ] 2) |
|----------|--------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| E1       | 23.3.82            | 127.5-129.5          | 3.47+0.20                                                         | 2.79+0.28                                                        | 6.36+0.86                                                   | 600- 800                                     | 5.5- 7.0                                                                            |
| 1)       | 24.3.82            | "                    | 2.57+0.03                                                         | 0.55+0.18                                                        | -                                                           | -                                            | 1.0- 1.5                                                                            |
| V1       | 14.7.81            | 409 -506             | 2.94+0.23                                                         | 13.1+3.1                                                         | -                                                           | -                                            | 22 -36                                                                              |
| 1)       | 15.7.81            | ?                    | -                                                                 | -                                                                | 5.72+0.42                                                   | 2200-3800                                    | -                                                                                   |
| V2       | 22.4.82            | 6 -822               | 2.47+0.22                                                         | 12.4+1.3                                                         | 5.05+1.18                                                   | 1800-3200                                    | 24 -31                                                                              |
| 1)       | 27.4.82            | "                    | 3.04+0.20                                                         | 10.7+1.1                                                         | -                                                           | -                                            | 20.5-26.5                                                                           |

1) Aus: STRIPA (1985). Die <sup>20</sup>Ne-Gehalte sind berechnet mit  $c_{20Ne} = c_{4He} \cdot 0.909$  (vgl. Tab. 3.1).  
 2) mit  $c_{4He}^{eq} = 4.5 \cdot 10^{-8} \text{ Ncm}^3/\text{g}$

Tab. AIV.4: <sup>20</sup>Ne-, <sup>4</sup>He- und <sup>3</sup>He-Gehalte ausgewählter Grundwasserproben aus den Bohrungen im Stripa-Granit. Die <sup>3</sup>He-Gehalte c<sub>3He</sub> wurden aus dem <sup>4</sup>He-Gehalt c<sub>4He</sub> und dem Heliumisotopenverhältnis R<sub>3/4</sub> bestimmt. Für die <sup>4</sup>He-Datierungsmethoden von Interesse ist das Verhältnis  $c_{4He}^{eq}/c_{4He}$  des gesamten <sup>4</sup>He-Gehalts zum Löslichkeitsgehalt.

# Symbole und Abkürzungen

|                             |                                                                                                                    |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a                           | Jahr(e); Zeiteinheit                                                                                               |
| a                           | Bezeichnung und Anteilsfaktor der älteren Komponente eines Mischwassersystems                                      |
| amu                         | atomic mass unit: auf das Kohlenstoff-12-Isotop (= 12.0000 amu) bezogene atomare und molekulare Masseneinheit      |
| A                           | allgemein: Fläche; speziell: Erdoberfläche                                                                         |
| A                           | Ampere; Einheit der elektrischen Stromstärke                                                                       |
| A <sub>i</sub>              | Amplitudenwert einer periodischen Inputkonzentration                                                               |
| A <sub>o</sub>              | Amplitudenwert einer periodischen Outputkonzentration                                                              |
| A <sub>t</sub>              | Konzentration eines radioaktiven Isotops zur Zeit t                                                                |
| A <sub>0</sub>              | Anfangskonzentration eines radioaktiven Isotops                                                                    |
| barn                        | Einheit des Wirkungsquerschnitts von Kernreaktionen<br>(1 barn = $1 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$ )                 |
| c <sub>i</sub> <sup>j</sup> | Gehalt-Anteil j des Isotops i                                                                                      |
| c <sub>t</sub>              | durch den radioaktiven Zerfall des Mutterisotops bis zum Zeitpunkt t akkumulierte Konzentration des Tochterisotops |
| C                           | Jahresmittelwert der <sup>3</sup> H-Gehalte im Niederschlag                                                        |
| C <sub>i</sub>              | monatliches Mittel der <sup>3</sup> H-Gehalte im Niederschlag                                                      |
| C <sub>Isotop</sub>         | Gehalt des bezeichneten Isotops im Grundwasser                                                                     |
| C <sub>t</sub>              | Tracerkonzentration zum Zeitpunkt t                                                                                |
| C <sub>0</sub>              | Traceranfangskonzentration                                                                                         |
| d                           | Tag(e); Zeiteinheit                                                                                                |
| dpm                         | disintegrations per minute: Kernzerfälle pro Minute; Aktivitätseinheit                                             |
| D <sub>i</sub> <sup>j</sup> | Diffusionskonstante D für den Stoff i im Bereich j                                                                 |
| eV                          | Elektronenvolt; Energieeinheit                                                                                     |
| EM                          | Exponentialmodell                                                                                                  |
| F <sub>i</sub> <sup>j</sup> | Flux eines Stoffes i in den oder aus dem Bereich j                                                                 |
| g                           | Gramm; Einheit der Masse                                                                                           |
| h                           | Mächtigkeit des Grundwasserleiters                                                                                 |
| h(t)                        | Skalenhöhe der Diffusion, zeitabhängig                                                                             |
| h <sub>i</sub>              | monatliche Niederschlagshöhe                                                                                       |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| hPa                | Hektopascal; Druckeinheit                                                                                                                                                                                                                                        |
| HeAU               | Helium Accumulation Unit: entspricht einer produzierten $^4\text{He}$ -Konzentration von $1 \text{ Ncm}^3/\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{a}$                                                                                                                      |
| i                  | laufender Index                                                                                                                                                                                                                                                  |
| j                  | Bezeichnung und Anteilsfaktor der jüngeren Komponente eines Mischwassersystems                                                                                                                                                                                   |
| K                  | Kelvin; Einheit der absoluten Temperaturskala                                                                                                                                                                                                                    |
| l                  | Liter; Volumeneinheit                                                                                                                                                                                                                                            |
| m                  | Meter; Längeneinheit                                                                                                                                                                                                                                             |
| $m_i^j$            | Masse eines Stoffes i im Bereich j                                                                                                                                                                                                                               |
| M                  | in amu gemessene Atom- bzw. Molekülmasse                                                                                                                                                                                                                         |
| $M_i$              | Molmasse in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ eines Stoffes i                                                                                                                                                                                                       |
| MVZ                | mittlere Verweilzeit                                                                                                                                                                                                                                             |
| n                  | Neutron                                                                                                                                                                                                                                                          |
| $N_L$              | Avogadro-Konstante                                                                                                                                                                                                                                               |
| $\text{Ncm}^3$     | Normalkubikzentimeter: Gasvolumen unter den Normalbedingungen $p = 1013 \text{ hPa}$ und $\vartheta = 0^\circ\text{C}$                                                                                                                                           |
| P                  | Druck                                                                                                                                                                                                                                                            |
| p                  | Porosität                                                                                                                                                                                                                                                        |
| p                  | Proton                                                                                                                                                                                                                                                           |
| PFM                | Piston-Flow-Modell                                                                                                                                                                                                                                               |
| $R_{i/k}^j$        | Isotopenverhältnis i/k im Bereich oder Anteil j                                                                                                                                                                                                                  |
| s                  | Sekunde(n); Zeiteinheit                                                                                                                                                                                                                                          |
| t                  | Zeit                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $t_0$              | Anfangspunkt eines zeitlichen Vorganges                                                                                                                                                                                                                          |
| $T_M$              | Grundwasser-Modellalter                                                                                                                                                                                                                                          |
| TU                 | Tritium Unit: Maßeinheit zur Angabe der Tritiumkonzentration; entspricht einer Tritiumaktivität von $1 \text{ TU} = 0.119 \text{ Bq/l H}_2\text{O} = 3.21 \text{ pCi/l H}_2\text{O}$ bzw. einem Isotopenverhältnis von $^3\text{H}/^1\text{H} = 1\cdot 10^{-18}$ |
| $V_{\text{Index}}$ | durch den Index spezifiziertes Volumen                                                                                                                                                                                                                           |
| $\alpha$           | Alpha-Teilchen ( $^4\text{He}$ -Kern)                                                                                                                                                                                                                            |
| $\alpha_i$         | Bewertungsfaktor zur Berücksichtigung eines Monatswertes bei der Jahresmittelwertbildung                                                                                                                                                                         |
| $\delta$           | auf einen Standard bezogene relative Abweichung eines Isotopenverhältnisses (Anhang II)                                                                                                                                                                          |

|               |                                                                                                    |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta$      | auf einen Standard bezogene relative Abweichung eines Isotopen-<br>gehaltes (Anhang II)            |
| $\Delta_i$    | Differenz zweier Werte der Größe i                                                                 |
| $\vartheta$   | Temperatur (Celsius-Skala)                                                                         |
| $\lambda$     | Zerfallskonstante eines radioaktiven Isotops                                                       |
| $\Lambda$     | Anteil der in der Lithosphäre produzierten $^4\text{He}$ -Kerne, der in<br>das Porenwasser gelangt |
| $\rho$        | Rohdichte: Masse der festen Bestandteile eines porösen<br>Materials pro Volumeneinheit             |
| $\sigma$      | Standardabweichung des Meßwertes                                                                   |
| $\Sigma$      | Summationszeichen                                                                                  |
| $\tau$        | Halbwertszeit eines radioaktiven Isotops                                                           |
| $\omega$      | Kreisfrequenz                                                                                      |
| #             | Anzahl (meist der Atome eines Isotops)                                                             |
| $\varnothing$ | Durchmesser                                                                                        |

### Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof.Dr.H. Moser für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Betreuung.

Ohne die überaus freundliche Zusammen- und Zuarbeit mit den Mitarbeitern des GSF-Instituts für Radiohydrometrie wäre die Arbeit so nicht möglich gewesen.

Dank schulde ich den Herren Dipl.Phys.W. Rauert und Dipl.Phys.W. Stichler für die Überlassung vieler, bisher unveröffentlichter  $^3\text{H}$ -,  $^{14}\text{C}$ -,  $^2\text{H}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Meßwerte.

Wichtige Erfahrungen verdanke ich einem Aufenthalt bei Herrn Dr.K.H. Fischer am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg zu Fragen des Heliumisotopen-Meßsystems. Herr Dipl.Phys.G. Fuchs dort überließ mir dankenswerterweise ein Programm zur Auswertung von Heliumisotopenmessungen.

Den Wasserwerken, die durch Probennahmen behelligt wurden, schulde ich für ihr Entgegenkommen und ihre Unterstützung Dank.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich einerseits der GSF und andererseits der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit unter der Projekt-Nr. Mo 59/32-1 förderte.

Abschließend danke ich meiner Familie für das große Maß an Geduld und Verständnis, das sie im Verlaufe der Arbeit aufzubringen hatte.

Literaturverzeichnis

ALDRICH, L.T. & NIER, A.O.: (1948)

"The occurrence of  $^3\text{He}$  in natural sources of helium"

Physical Review, 74, 1590-1593

ANDREWS, J.N. & LEE, D.J.: (1979)

"Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and paleoclimatic trends"

Journal of Hydrology, 41, 233-252

ANDREWS, J.N. & KAY, R.L.: (1982)

"Natural production of tritium in permeable rocks"

Nature, 298, 361-363

ANDREWS, J.N.; GOLDBRUNNER, J.E.; DARLING, W.G.; HOOKER, P.J.; WILSON, G.B.; YOUNGMAN, M.J.; EICHINGER, L.; RAUERT, W.; STICHLER, W.: (1985)

"A radiochemical, hydrochemical and dissolved gas study of groundwaters in the Molasse basin of Upper Austria"

Earth and Planetary Science Letters, 73, 317-332

ANDREWS, J.N.; DAVIS, S.; FABRYKA-MARTIN, J.; FONTES, J.C.; LEHMANN, B.E.; LOOSLI, H.H.; MICHELOT, J.L.; MOSER, H.; SMITH, B.; WOLF, M.: (1986)

"The in-situ production of radioisotopes in rock matrices with particular reference to the Stripa granite"

Geochimica et Cosmochimica Acta, in prep.

BATES, D.R. & McDOWELL, M.R.C.: (1959)

"Escape of helium"

Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics, 16, 393-395

BATH, A.H.; EDMUNDS, W.M.; ANDREWS, J.N.: (1979)

"Paleoclimatic trends deduced from the hydrochemistry of a triassic sandstone aquifer"

In: Isotope Hydrology 1978, IAEA, Wien, 545-568

BAUER, F.; RAJNER, V.; RANK, D. : (1975)

"Ungewöhnliche Tritiumverteilung im Niederschlag in den Ostalpen"

Naturwissenschaften, 63, 526

BECKER, H.: (1981)

"Geologischer Werdegang des Herbitzheimer Raumes"

In: "Herbitzheim, ein Dorf an der Blies", herausgegeben von der Gemeinde Gersheim

BEHRENS, H.; NEUMAIER, F.; SEILER, K.P.; ALEXANDER, I.; MAYR, F.; RAUERT, W.; STICHLER, W.: (1978)

"Results of tracer investigations in the upper Loisach valley, Section Garmisch - Eschenlohe"

GSF-Bericht R 179, Neuherberg

BENSON, B.B. & KRAUSE jr., D.: (1980)

"Isotopic fractionation of helium during solution: a probe for the liquid state"

Journal of Solubility Chemistry, 9, 895-909

BINTZ, J.; KLINKHAMMER, B.; VINCENT, P.L.: (1979)

"Geologische Übersichtskarte 1:200000, Blatt CC 7102 Saarbrücken"

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover

BOTTOMLEY, D.J.; ROSS, J.D.; CLARKE, W.B.: (1984)

"Helium and neon isotope geochemistry of some groundwaters from the Canadian Precambrian Shield"

Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 1973-1985

BURCHAM, W.E.: (1957)

"Nuclear reactions, levels and spectra of light nuclei"

In: S. Flügge (Hrsg.): Handbuch der Physik, Band 15, Kernreaktionen I,  
Springer, Berlin

CLARKE, W.B.; BEG, M.A.; CRAIG, H.: (1969)

"Excess  $^3\text{He}$  in the sea: evidence for terrestrial primordial helium"  
Earth and Planetary Science Letters, 6, 213-220

CLARKE, W.B.; JENKINS, W.J.; TOP, Z.: (1976)

"Determination of tritium by mass spectrometric measurement of  $^3\text{He}$ "  
International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 27, 515-522

COOK, G.A. (Hrsg.): (1961)

"Argon, helium and rare gases"

Wiley-Interscience, New York, N. Y., Band 1 und 2

CRAIG, H. & LAL, D.: (1961)

"The production rate of natural tritium"

Tellus, 13, 85-105

CRANK, J.: (1956)

"The mathematics of diffusion"

Clarendon Press, Oxford

DANSGAARD, W.: (1964)

"Stable isotopes in precipitation"

Tellus, 16, 436-468

DATTA, P.S.; GUPTA, S.K.; JAYASURYA, V.N.; NIJAMPURKAR, P.; SHARMA, P.;  
PLUSNIN, M.I.: (1980)

"A survey of helium in groundwater in parts of Sabarmati basin in  
Gujarat state and in the Jaisalmer district, Rajasthan"

Hydrological Sciences Bulletin, 25, 2

DAVIS, G.H.; PAYNE, B.R.; DINCER, T.; FLORKOWSKI, T.; GATTINGER, T.:  
(1967)

"Seasonal variations in the tritium content of groundwaters of the  
Vienna Basin, Austria"

In: Isotopes in Hydrology 1966, IAEA, Wien, 451-473

DWD: (1951-1985)

"Monatlicher Witterungsbericht, Amtsblatt des DWD"

Deutscher Wetterdienst, Offenbach

EICHINGER, L.: (1982)

"Bestimmung des Alters von Grundwässern mit Kohlenstoff-14: Messung und  
Interpretation der Grundwässer des Fränkischen Albvorlandes"

Dissertation, Universität München

FEIGE, Y.; OLTMAN, B.G.; KASTNER, J.: (1968)

"Production rates of neutrons in soils due to natural radioactivity"

Journal of Geophysical Research, 73, 3135-3142

FIREMAN, E.L.: (1953)

"Measurements of the  $(n, {}^3\text{H})$  cross section in nitrogen and its  
relationship to the tritium production in the atmosphere"

Physical Review, 91, 922-926

FISCHER, K.H.: (1980)

"Aufbau eines  ${}^3\text{He}$ -Meßsystems und limnologische Anwendungen"

Dissertation, Universität Heidelberg

FISCHER, K.H.; WEISS, W.; SIEBECK, O.; MÜLLER, R.: (1985)

"Implications of slow deep water renewal of Lake Königssee derived from  
combined tritium- ${}^3\text{He}$ -measurements"

Archiv für Hydrobiologie, 102, 409-414

FORSTER, M.: (1984)

"C-14- und Ar-39-Gehalte in einem Grundwasserleiter des Saarlandes -  
Vergleich zweier Grundwasserdatierungsmethoden"

Dissertation, Universität München

FORSTER, M.; MOSER, H.; LOOSLI, H.: (1984)

"Isotope hydrological study with carbon-14 and argon-39 in the Bunter  
Sandstones of the Saar region"

In: Isotope Hydrology 1983, IAEA, Wien, 515-533

FRÖHLICH, K.; GELLERMANN, R.; HERBERT, D.: (1979)

"Erhöhte Tritiumkonzentrationen im Niederschlag des südlichen Teils der  
DDR"

Isotopenpraxis, 15, 83-85

FUCHS, G.: (1984)

"Untersuchungen und Entwicklungsarbeiten an einem  
massenspektrometrischen <sup>3</sup>Helium-Meßsystem"

Diplomarbeit, Universität Heidelberg

FUCHS, G.; ROETHER, W.; SCHLOSSER, P.: (1986)

"Excess <sup>3</sup>He in the ocean surface layer"

Journal of Geophysical Research, in print

GRABCZAK, J.; ZUBER, A.; MALOSZEWSKI, P.; ROZANSKI, K.; WEISS, W.;

SLIWKA, I.: (1982)

"New mathematical models for the interpretation of environmental  
tracers in groundwaters and the combined use of tritium, C-14, Kr-85,  
He-3 and Freon-11 for groundwater studies"

Beiträge zur Geologie der Schweiz, Hydrologie, 28II, 395-406

HEATON, T.H.E. & VOGEL, J.C.: (1981)

"'Excess air' in groundwater"

Journal of Hydrology, 50, 201-216

HELD, J.: (1986)

persönliche Mitteilung

HOOKER, P.J.; BERTRAMI, R.; LOMBARDI, S.; O'NIONS, R.K.; OXBURGH, E.R.:  
(1985)

"Helium-3 anomalies and crust-mantle interaction in Italy"

Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 2505-2513

HYDE, E.K.: (1964)

"The nuclear properties of the Heavy Elements"

Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey

IAEA: (1969)

"Environmental Isotope Data No.1. World Survey of Isotope Concentration  
in Precipitation (1953-1963)"

Technical Report Series No.96, IAEA, Wien

IAEA: (1970)

"Environmental Isotope Data No.2. World Survey of Isotope Concentration  
in Precipitation (1964-1965)"

Technical Report Series No.117, IAEA, Wien

IAEA: (1971)

"Environmental Isotope Data No.3. World Survey of Isotope Concentration  
in Precipitation (1966-1967)"

Technical Report Series No.129, IAEA, Wien

IAEA: (1973)

"Environmental Isotope Data No.4. World Survey of Isotope Concentration  
in Precipitation (1968-1969)"

Technical Report Series No.147, IAEA, Wien

IAEA: (1975)

"Environmental Isotope Data No.5. World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1970-1971)"

Technical Report Series No.165, IAEA, Wien

IAEA: (1979)

"Environmental Isotope Data No.6. World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1972-1975)"

Technical Report Series No.192, IAEA, Wien

IAEA: (1983)

"Environmental Isotope Data No.7. World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1976-1979)"

Technical Report Series No.226, IAEA, Wien

JENKINS, W.J.; BEG, M.A.; CLARKE, W.B.; WANGERSKY, P.J.; CRAIG, H.: (1972)

"Excess  $^3\text{He}$  in the Atlantic Ocean"

Earth and Planetary Science Letters, 16, 122-126

JENKINS, W.J. & CLARKE, W.B.: (1976)

"The distribution of  $^3\text{He}$  in the Western Atlantic Ocean"

Deep-Sea Research, 23, 481-494

JENKINS, W.J.: (1981)

"Mass spectrometric measurements of tritium and  $^3\text{He}$ "

In: Low-Level Tritium measurements, Proceedings of the IAEA Symposium, Wien, IAEA-Tecdoc 246, 179-189

JOHNSTON LAB.:

"The use of copper beryllium electron multipliers to detect ions, neutral particles, electrons and photons"

In: Nucleonics Data, Firmenschrift der Johnston Laboratories, JLI-603, Cockeysville, Maryland/USA

KIENITZ, H.: (1968)

"Massenspektrometrie"

Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße

KRAUSE, W.J.: (1981)

"Erfassung der über den Niederschlag in die Oberflächengewässer  
eingebrachten Tritiumanteile zwecks Bilanzierung der aus  
kerntechnischen Anlagen resultierenden Emissionen"

Schlußbericht des IHP-Forschungsvorhabens IHP/Kr/25, Bundesanstalt für  
Gewässerkunde, Koblenz

KUGLER, G. & CLARKE, W.B.: (1972)

"Mass spectrometric measurements of  $^3\text{H}$ ,  $^3\text{He}$ , and  $^4\text{He}$  produced in  
thermal-neutron ternary fission of  $^{235}\text{U}$ : evidence for short-range  
 $^4\text{He}$ "

Physical Review C, 5, 551-560

KURZ, M.D. & JENKINS, W.J.: (1981)

"The distribution of helium in oceanic basalt glass"

Earth and Planetary Science Letters, 53, 41-54

LEVENTHAL, J.S. & LIBBY, W.F.: (1968)

"Tritium geophysics from 1961-1962 nuclear tests"

Journal of Geophysical Research, 73, 2715-2719

LOOSLI, H.H.: (1968)

"Nachweis von  $^{39}\text{Ar}$  in atmosphärischem Argon und weitere Grundlagen zu  
einer Datierungsmethode mit diesem Isotop"

Dissertation, Universität Bern

LOOSLI, H.H.: (1983)

"A dating method with  $^{39}\text{Ar}$ "

Earth and Planetary Science Letters, 63, 51-62

LYNCH, M.C.F. & KAY, D.J.: (1981)

"Performance of a mass spectrometer for determination of low tritium levels from  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -measurements"

In: Methods of Low-Level counting and spectrometry, Proceedings of the IAEA Symposium, Wien, 511-523

MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A.: (1982)

"Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. Models and their applicability"

Journal of Hydrology, 57, 207

MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A.: (1983)

"Theoretical possibilities of the  $^3\text{H}-^3\text{He}$  method in investigations of groundwater systems"

Catena, 10, 189-198

MAMYRIN, B.A.; ANUFRIEV, G.S.; KAMENSKY, I.L.;

TOLSTIKHIN, I.N.: (1970)

"Determination of the isotopic composition of atmospheric helium"

Geochemistry International, 7, 498-505

MAMYRIN, B.A. & TOLSTIKHIN, I.N.: (1984)

"Helium isotopes in nature"

In: Developments in Geochemistry 3, Elsevier, Amsterdam

MARINE, I.W.: (1979)

"Geochemistry of groundwater at the Savannah River Plant"

DuPont Savannah River Laboratories, DP-1356 NTIS

MATTHES, G.; PEKDEGER, A.; SCHULZ, H.D.; RAST, H.; RAUERT, W.: (1979)

"Tritium tracing in hydrochemical studies using model lysimeters"

In: Isotope Hydrology 1978, IAEA, Wien, 769-785

MAYER, K.: (1977)

"Entstehung, Eigenschaften und Verteilung der Edelgase und ihrer Isotope"

Schriftenreihe geologischer Wissenschaften, Berlin, 8, 5-78

MAZOR, E.: (1972)

"Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwaters; Jordan Rift Valley, Israel"

Geochimica et Cosmochimica Acta, 36, 1321-1336

MORRISON P. & PINE, J.: (1955)

"Radiogenic origin of the helium isotopes in rocks"

Annals of the New York Academy of Sciences, 62, 69-92

MOSER, H. & RAUERT, W.: (1980)

"Isotopenmethoden in der Hydrologie"

Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart

MOSER, H. & RAUERT, W.: (1985)

"Determination of groundwater movement by means of environmental isotopes - state of the art"

In: Proceedings of the IAHS Symposium, Hamburg, IAHS Publ. Nr.146, 241-257

NICOLET, M.: (1957)

"The aeronomic problem of helium"

Annales de Géophysique, 13, 1-21

O'NIONS, R.K. & OXBURGH, E.R.: (1983)

"Heat and helium in the earth"

Nature, 306, 429-431

OZIMA, M. & PODOSEK, F.A.: (1983)

"Noble gas geochemistry"

Cambridge University Press, Cambridge

POLYAK, B.G.; KONONOV, V.I.; TOLSTIKHIN, I.N.; MAMYRIN, B.A.; KHABARIN, L.V.: (1976)

"The helium isotopes in thermal fluids"

In: Johnson, A.I.(Hrsg.): "Thermal and chemical problems of thermal waters", IAHS, 119, 15-29

RAUERT, W.: (1980)

"Measurement and hydrological applications of  $^3\text{H}$  and  $^{14}\text{C}$ "

In: Interamerican Symposium on Isotope Hydrology, Bogota, 193-220

RAUERT, W.: (1986)

persönliche Mitteilung

ROETHER, W.: (1967)

"Estimating the tritium input to groundwater from wine samples: groundwater and direct runoff contribution to central european waters."

In: Isotopes in Hydrology 1966, IAEA, Wien, S.73-91

RUDOLPH, J.: (1981)

"Edelgastemperaturen und Heliumalter  $^{14}\text{C}$ -datierter Paläowässer"  
Dissertation, Universität Heidelberg

SALVAMOSER, J.: (1982)

" $^{85}\text{Kr}$  im Grundwasser - Meßmethodik, Modellüberlegungen und Anwendungen auf natürliche Grundwassersysteme"  
Dissertation, Universität München

SALVAMOSER, J.: (1984)

"Altersmäßige Gliederung jungen Grundwassers durch die Bestimmung seiner spezifischen Krypton-85 Aktivität"  
DFG-Schlußbericht, Aktenzeichen Mo 59/27-1 und -2

SEGRE, E.: (1952)

"Spontaneous fission"  
Physical Review, 86, 21-28

SEILER, K.P.: (1977)

"Hydrogeologie glazial übertiefer Täler der Bayrischen Alpen zwischen Lech und Wössner Tal"

Steirische Beiträge zur Hydrogeologie, 29, 5-118

SEILER, K.P.: (1986)

persönliche Mitteilung

SIEGENTHALER, U.: (1971)

"Sauerstoff-18, Deuterium und Tritium im Wasserkreislauf, Beiträge zu Meßtechnik, Modellrechnung und Anwendung"

Dissertation, Universität Bern

STRIPA: (1985)

"Hydrogeological and hydrochemical investigations in boreholes - Final report of the phase I geochemical investigations of the Stripa groundwaters"

Stripa Technical Report 85-06

TOLSTIKHIN, I.N. & KAMENSKIY, I.L.: (1969)

"Determination of groundwater ages by the T-<sup>3</sup>He-method"

Geochemistry International, 6, 810-811

TORGENSEN, T.; TOP, Z.; CLARKE, W.B.; JENKINS, W.J.; BROECKER, W.S.: (1977)

"A new method for physical limnology - tritium-helium-3-results for lakes Erie, Huron, and Ontario"

Limnology and Oceanography, 22, 181-193

TORGENSEN, T.; CLARKE, W.B.; JENKINS, J.: (1979)

"The tritium-helium-3 method in hydrology"

In: Isotope Hydrology 1978, IAEA, Wien, 917-930

TORGENSEN, T. & CLARKE, W.B.: (1985)

"Helium accumulation in groundwater, I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal  $^4\text{He}$  in the Great Artesian Basin, Australia"

Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 1211-1218

VOGEL, J.C. & EHRLICH, D.: (1963)

"The use of carbon isotopes in groundwater studies"

In: Radioisotopes in Hydrology, IAEA, Wien, S.383-396

VON BUTTLAR, H.: (1963)

"Stratosphärisches Tritium"

Geochimica et Cosmochimica Acta, 27, 741-751

WAHL, M.: (1982)

"Aufbau einer Apparatur zur Messung von  $^3\text{He}$ - und  $^4\text{He}$ -Konzentrationen in Wasserproben"

Diplomarbeit, Universität München

WEAST, R.C. (Hrsg.): (1976)

"Handbook of chemistry and physics; 57th edition"

CRC Press, Cleveland, Ohio

WEISS, R.F.: (1968)

"Piggyback sampler for dissolved gas studies on sealed water samples"

Deep Sea Research, 15, 695-699

WEISS, R.F.: (1971)

"Solubility of helium and neon in water and seawater"

Journal of Chemical and Engineering Data, 16, 235-241

WEISS, W. & JENKINS, W.J.: (1979)

"Tritium-helium-3 dating of natural waters"

In: Isotope in der Natur, Leipzig, ZFI Mitteilungen 29, 292-301

WEISS, W.; BULLACHER, J.; ROETHER, W.: (1979)

"Evidence of pulsed discharges of tritium from nuclear energy installations in central european precipitation"

In: Behaviour of Tritium in the Environment, IAEA, Wien, 17-30

ZITO, R.; DONAHUE, D.J.; DAVIS, S.; BENTLY, H.; FRITZ, P.: (1980)

"Possible subsurface production of C-14"

Geophysical Research Letters, 74, 235-238

LEBENS LAUF

=====

Name : Stephan Weise

Geburtsdatum : 21. Februar 1956

Geburtsort : Berlin-Wilmersdorf

Eltern : Dietrich Weise, Finanzbeamter  
Charlotte Weise, geb. Buchholz, MTA

Familienstand : verheiratet seit dem 5.3.1984

Bildungsweg :

1975 : Abitur am Goethe-Gymnasium in  
Berlin-Wilmersdorf

WS 1975/76 : Beginn des Physik-Studiums an der FU Berlin

WS 1977/78 : Abschluß des Vordiploms für Physik

SS 1978 : Beginn des Hauptstudiums an der LMU München

SS 1982 : Abschluß als Diplom-Physiker

Seit 1.11.82 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für  
Radiohydrometrie der Gesellschaft für Strahlen-  
und Umweltforschung, München-Neuherberg







